

SÉRIE A, N° 713

N° D'ORDRE :

1474

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Fernand MEYER

Agrégé des Sciences physiques
Professeur au Lycée Carnot

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'OR ET QUELQUES-UNS DE SES
COMPOSÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Juin 1912, devant la Commission d'examen.

MM. H. LE CHATELIER, *Président.*

CHABRIÉ,

JEAN PERRIN,

} *Examineurs.*

PARIS

IMPRIMERIE L. POCHY, 52, RUE DU CHATEAU. — TÉLÉPH.: 728-80

1912

A

MONSIEUR HENRY LE CHATELIER,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

*Hommage de reconnaissance
et de respectueux dévouement.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 713

N° D'ORDRE :

1474

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Fernand MEYER

Agrégé des Sciences physiques
Professeur au Lycée Carnot

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'OR ET QUELQUES-UNS DE SES
COMPOSÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 Juin 1912, devant la Commission d'examen.

MM. H. LE CHATELIER, *Président.*

CHABRIÉ,

JEAN PERRIN,

} *Examineurs.*



PARIS

IMPRIMERIE L. POCHY, 52, RUE DU CHATEAU. — TÉLÉPH. : 728-80

1912

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.		
<i>Doyen</i>	P. APPELL, <i>Professeur.</i>	Mécanique rationnelle.
<i>Doyen honoraire.</i> . . .	G. DARBOUX, —	Géométrie supérieure.
<i>Professeurs honoraires.</i> *	Ch. WOLF.	
	J. RIBAN.	
<i>Professeurs</i>	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathém. et calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
	H. POINCARÉ	Astronomie mathém. et mécanique céleste.
	Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
	Gaston BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KOENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	CHATIN	Histologie.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique. —
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ	Mathématiques générales.
	HAUG	Géologie.
	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zoologie (évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	Emile BOREL	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie anatomie, physiologie comparée.
	MATRUCHOT	Botanique.
	ABRAHAM	Physique.
	N...	Application de l'analyse à la géométrie.
	N...	Calcul différentiel et calcul intégral.
<i>Professeurs-adjoints.</i> *	PUISEUX	Mécanique et astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HÉROUARD	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK	

PREMIÈRE THÈSE

RECHERCHES SUR L'OR

ET

QUELQUES-UNS DE SES COMPOSÉS

INTRODUCTION

L'or se combine assez facilement avec les corps halogènes et Robert Boyle ⁽¹⁾ prépara le chlorure d'or. Les données relatives aux circonstances de préparation sont contradictoires ou peu définies dans les travaux anciens de Prat ⁽²⁾, de Debray ⁽³⁾, relatifs aux chlorures ; dans ceux de Johnston ⁽⁴⁾ relatifs à l'iodure.

L'existence même d'un certain nombre de composés halogénés a été l'objet de vives discussions dans les travaux plus récents de Thomsen, Krüss et Schmidt, Petersen, Lindet ; leur étude a été poussée par T. K. Rose, Lengfeld. Nous reviendrons sur les résultats de ces auteurs dans le cours de notre travail.

Nous avons entrepris de préciser le nombre de composés définis de l'or avec les halogènes et les circonstances de formation de ces corps.

Nous avons appliqué dans la recherche ou dans la discussion

⁽¹⁾ *Philosophical Works of Robert Boyle*. Abridged by Peter Shaw M. D., London, t. I, 1738, pp. 263 et 377.

⁽²⁾ PRAT, *Comptes rendus*, t. LXX, 1870, p. 840.

⁽³⁾ DEBRAY, *Comptes rendus*, t. LXIX, 1869, p. 984.

⁽⁴⁾ JOHNSTON, *Phil. Mag.*, t. IX, 1836, p. 266.

des résultats les lois de l'équilibre chimique. Nous avons essayé de vérifier le théorème thermodynamique de Nernst en l'appliquant à l'iodure d'or.

Nos travaux ont été rendus difficiles par l'instabilité des composés de l'or et par leurs caractères chimiques peu définis. Le plus souvent ces corps se comportent comme de simples mélanges de leurs constituants.

Les sels aureux que nous avons préparés (Au Cl , Au Br , Au I) ressemblent, dès l'abord, au chlorure d'argent. Nous avons été amené à voir s'ils se comportent comme ce corps en présence d'ammoniac; nous avons étudié quelques propriétés des composés ammoniacaux que nous avons obtenus ainsi.

Nous avons essayé de préparer l'oxyde d'or à partir du métal. L'oxygène n'agit pas directement sur l'or; nous avons essayé le peroxyde de sodium qui nous a donné un aurate à partir duquel nous en avons préparé quelques autres, ainsi que l'hydrate aurique.

Ce travail a été commencé sous la direction de Henri Moissan, à la mémoire duquel nous gardons le souvenir le plus reconnaissant. M. Henry Le Châtelier nous a permis de continuer notre travail dans son laboratoire; il a suivi nos recherches avec la plus grande bienveillance et nous a prodigué ses conseils éclairés. Qu'il nous soit permis de lui témoigner toute notre gratitude.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à M. Lebeau, professeur à l'Ecole de Pharmacie, qui a suivi une partie de ce travail, et à M. Rigaut, préparateur à la Sorbonne, qui, au début de ces recherches, s'est multiplié pour mettre à notre disposition les ressources bien connues de lui du Laboratoire de Chimie générale.

CHAPITRE PREMIER

Chlorures d'or.

I. — HISTORIQUE

Deux chlorures d'or sont bien connus ; ils répondent aux formules Au Cl^3 et Au Cl .

1. — *Chlorure aurique*. — Le premier (chlorure aurique : Au Cl^3) a été préparé par Debray (*loc. cit.*) en chauffant l'or dans le chlore à 300° . Le chlorure cristallisé se dépose dans les parties froides.

Krüss ⁽¹⁾ n'a pu faire cette réaction en maintenant la température constante. Il chauffe à 220° et laisse refroidir à 150° . De petites quantités de chlorure se volatilisent. En recommençant cette opération cent fois, il n'a pas obtenu plus de 0,115 g. de chlorure aurique cristallisé pur.

T. K. Rose ⁽²⁾ observe une préparation un peu plus facile, car il volatilise environ 0,09 g. par heure à 260° .

Krüss établit que les composés plus chlorés que Au Cl^3 , que Prat *loc. cit.*), avait décrit, n'existent pas.

2. — *Chlorure aureux*. — Le chlorure aureux, Au Cl , s'obtient en chauffant le chlorure aurique Au Cl^3 . Ce corps se décompose en chlorure aureux et chlore.

La température à laquelle il faut chauffer en agitant le trichlorure à l'air est celle de la fusion du zinc (228°), d'après Berzélius ; Figuier donne 120° à 180° ; F. W. Schmidt ⁽³⁾ 140° à 175° ; Leng-

⁽¹⁾ KRÜSS, *Berichte der D. Ch. Ges.*, t. XX, 1887, p. 211.

⁽²⁾ T. K. ROSE, *J. Chem. Soc.*, t. LXXVII, 1895, p. 881.

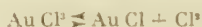
⁽³⁾ F. W. SCHMIDT, *Chem. Zeit.*, t. XX, 1896, p. 483.

feld ⁽¹⁾ chauffe plusieurs jours à 175° ; J. Thomsen ⁽²⁾ à 185° ; Leuchs ⁽³⁾ recommande de porter le trichlorure à une température de 230° à 300° au début, puis, lorsque la masse est devenue verdâtre, de chauffer seulement vers 180 à 200°.

D'après F. W. Schmidt, la réaction peut se faire aussi en chauffant le trichlorure au 170° en présence d'acide sulfurique concentré. Le même auteur remarque que le chlorure aureux se décompose à son tour en or et chlore et que la réaction se produit à 210°.

E. Spiegel ⁽⁴⁾ donne 140° comme température d'apparition du chlore ; 200° pour la transformation en Au Cl ; 235° pour la décomposition totale en or et chlore.

Ces résultats sont assez différents les uns des autres et leur examen nous a fait penser que la réaction



est reversible dans un intervalle de température à trouver.

3. — *Sur l'existence d'un chlorure auroso-aurique.* — En dehors de ces deux chlorures bien définis : Au Cl³ et Au Cl, Prat admet l'existence d'un composé intermédiaire de formule : Au Cl² ou Au² Cl⁴.

J. Thomsen ⁽²⁾ décrit ainsi la préparation de ce corps : « De l'or précipité par l'acide sulfureux et séché à 170° est attaqué par un courant de chlore ; la réaction est brutale et dégage beaucoup de chaleur, il suffit de tiédir au début. On opère sur 100 gr. d'or ; il se forme quelques cristaux de trichlorure Au Cl³ visibles à la surface, mais la masse principale du métal est transformée en Au² Cl⁴. » En variant les conditions de l'expérience, on ne put dépasser notablement le pourcentage de chlore correspondant à ce composé Au² Cl⁴. (Le savant danois obtint cependant 2,087 at. Cl pour 1 at. Au.) Au² Cl⁴ serait un corps rouge foncé, dur, facile à pulvériser, très hygroscopique, décomposé par l'eau en Au Cl et Au Cl³.

Lindet ⁽⁵⁾, dans son intéressante étude sur les combinaisons des chlorures et bromures d'or avec les chlorures et bromures d'acide, essaye de reproduire le composé Au² Cl⁴ de Thomsen.

Il prend de l'or en éponge préparé avec les précautions qu'indique Thomsen ; il chauffe en présence d'un courant de chlore de 100° à 200° et il reconnaît qu'à toutes ces températures le produit de

(1) LENGFELD, *American. Chem. J.*, t. XXVI, 1901, p. 324.

(2) J. THOMSEN, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XIII, 1876, p. 337.

(3) LEUCHS, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. VI, 1873, p. 156.

(4) E. SPIEGEL, *Dissert.*, Bern, 1896.

(5) LINDET, *An. Ch. Ph.*, (6), t. XI, 1887, p. 177.

l'attaque de l'or est AuCl^3 . La quantité de AuCl^3 augmente lorsque la température s'élève ; mais la masse s'empâtant, il reste toujours de l'or non attaqué ; de plus, lorsqu'on s'approche de la température de 175° , une partie du trichlorure se transforme en protochlorure.

L'analyse du produit de la réaction est faite en dissolvant AuCl^3 dans l'eau. Sur le filtre, il reste Au et AuCl , ce dernier donne AuCl^3 par l'eau bouillante.

Température	100	140—5	175—7	117—83	200—20
Or % à l'état de AuCl^3 ..	0,0	0,0	3,5	6,5	13,5
— AuCl^3 ..	21	42	58,3	46,5	65,0
— Au	79	58	38,2	47	21,5

« En présence de semblables résultats, il est difficile de comprendre, dit M. Lindet, par quels procédés M. Thomsen a réussi à obtenir un composé défini, répondant à la formule Au^2Cl^4 et ne pouvant, quelle que soit la température, absorber plus de chlore... A 175° — 177° , le mélange répond très sensiblement à la formule Au^2Cl^4 . »

Si même le composé Au^2Cl^4 était décomposé par l'eau en AuCl et AuCl^3 , les deux corps devraient se trouver à molécules égales dans le produit de l'action de l'eau, ce qui ne s'est pas produit.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus plus tard par T. K. Rose (1).

De l'or pur est chauffé dans le chlore sec à 210 — 220° jusqu'à ce que l'absorption cesse. Le tube contenant le produit de l'attaque est scellé et chauffé à 300° ; il contient :

Au	0/0.....	0,00
AuCl	—.....	18,81
AuCl^3	—.....	81,19

La masse est chauffée dans une atmosphère de chlore. A partir de 165° , du trichlorure se décompose. Au bout de vingt-quatre heures de chauffe à 190° , il ne reste que 62,70 % de AuCl^4 et 37,30 % de AuCl mais pas d'or libre.

Le même produit chauffé à l'air libre se décompose dès la température de 100° ; on passe par la composition centésimale, correspondant à AuCl , AuCl^3 . Puis AuCl se décompose à son tour et, au bout de six jours de chauffe à 165° , il ne reste que de l'or pur.

Vers la même époque que Lindet, Krüss et Schmidt (2), de leur côté, essayent de préparer le composé Au^2Cl^4 . Ils font passer le chlore sec sur l'or, laissent le produit en présence de soude pour

(1) T. K. ROSE, *J. Chem. Soc.*, t. LXVII, 1895, p. 881.

(2) KRÜSS et SCHMIDT, *Berichte*, t. XX, 1887, p. 2638.

absorber le chlore en excès; le résultat de six analyses donne 91,5 % à 78,9 % d'or. (Au Cl en contient 84,3 %; Au²Cl⁴ en contiendrait 73,5).

Julius Thomsen ⁽¹⁾, qui ne semble pas avoir eu connaissance du travail de Lindet, répond aussitôt à Krüss et Schmidt. Il indique son mode opératoire. L'or divisé est légèrement chauffé pour amorcer la réaction, et le tube est alors plongé dans un vase plein de coton de verre, pour empêcher les pertes de chaleur; la réaction se fait d'elle-même dans un courant de chlore très rapide.

Un atome d'or absorbe dans trois expériences de 2,05 à 2,12 atomes de chlore.

Si la température est trop basse, la réaction s'arrête, mais, si elle est trop élevée, il y a décomposition.

Krüss et Schmidt ⁽²⁾ recommandent l'expérience par les deux méthodes de Thomsen. Ils trouvent :

Au 0/0.....	74,34	73,3	74,7	Calculé pour Au ² Cl ⁴	73,5
Cl 0/0.....	25,66	26,7	25,3	—	26,5

Les deux dernières analyses se rapportent à la nouvelle méthode de Thomsen. Dans la dernière, il n'y a pas assez de chlore absorbé, bien qu'on ait des cristaux visibles de Au Cl³. Ils conclurent : « Il n'y a jusqu'ici aucune raison obligatoire d'admettre l'existence du corps Au²Cl⁴; l'absorption dépend des temps et de la température; même les produits dont la composition est voisine de Au²Cl⁴ montrent, à l'œil nu, des cristaux de Au Cl³. »

Ils croient avoir obtenu un mélange de Au et Au Cl³.

Quelques années plus tard, Emil Petersen ⁽³⁾ reprend les expériences de Thomsen; il trouve dans cinq expériences des pourcentages de chlore égaux respectivement à :

27,62	27,08	29,07	25,7	26,32
-------	-------	-------	------	-------

au lieu de 26,45 qui correspond à Au²Cl⁴. Les résultats sont conformes à ceux de Krüss et de Thomsen, mais Petersen prétend démontrer que le produit est bien Au²Cl⁴.

A cet effet, il traite le produit de la réaction par l'alcool refroidi à — 20°, ce corps dissout Au Cl³ et laisse Au Cl, le rapport entre le poids de l'or à l'état de Au Cl³ et le poids du métal à l'état de Au Cl varie de 1,03 à 1,30.

Ces expériences montrent nettement, et c'est d'accord avec les expériences de Lindet et de Rose, qu'on n'a pas seulement un mélange de Au et Au Cl³; d'ailleurs, Petersen a observé des cristaux de Au Cl³ dans la masse.

(1) J. THOMSEN, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XXVII, 1888, p. 105.

(2) KRÜSS et SCHMIDT, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XXVIII, p. 77.

(3) E. PETERSEN, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XLVI, 1892, p. 329.

Mais il nous paraît hasardeux de conclure après cela que Au^2Cl^4 existe. Tout au plus peut-on dire qu'on obtient *à peu près* un mélange équimoléculaire des deux chlorures Au Cl et Au Cl^3 .

Petersen pour prouver qu'il a obtenu une combinaison, entreprend quelques recherches thermochimiques. Il dissout la substance dans l'acide chlorhydrique étendu et mesure la chaleur dégagée.

Nous discuterons plus tard le résultat de ces mesures.

Elles n'empêcheront pas Krüss et Schmidt ⁽¹⁾ de garder leur manière de voir exposée dans leur réponse précédente à Thomsen; ils font remarquer que leurs résultats expérimentaux sont les mêmes que ceux de Petersen, et que l'interprétation seule diffère.

Dans une dernière réplique, Petersen ⁽²⁾ maintient l'existence du composé Au^2Cl^4 et remarque qu'on n'a pas fait d'objections à la méthode thermochimique.

4. — *Dissociation du chlorure aurique.* — La dissociation du trichlorure d'or a été étudiée par T. K. Rose (*loc. cit.*) dans un intéressant travail, dont nous n'avions pas connaissance lors de nos recherches.

Il n'admet à aucun moment, même implicitement, l'existence du composé Au^2Cl^4 et se propose d'étudier l'équilibre.



Il prépare le chlorure par action du chlore sur l'or à 180°, dans l'appareil même où il se dissociera ultérieurement et mesure les pressions avec de grandes précautions contre les erreurs physiques en températures d'abord croissantes, puis décroissantes.

Il opère de 70° à 278°; il remarque qu'il observe la somme de deux pressions : 1° pression de dissociation; 2° pression de vapeur du chlorure d'or qui est volatil. Il fit, dans un autre appareil muni d'un manomètre à air comprimé, des expériences jusqu'à 332°. Les résultats sont les suivants : (tableau abrégé).

Température	Pression en mm. de mercure	Température	Pression en atmosphères
70°	0,0	290°	1,85
115°	9,0	312°	2,58
140°	15,0	332°	4,1
160°	30,0		
170°	67,0		
200°	138,0		
207°	161,0		
224°	306,0		
240°	522,0		
278°	1354,0		

(1) KRÜSS et SCHMIDT, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XLVII, 1893, p. 303.

(2) PETERSEN, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XLVIII, 1893, p. 88

Les résultats précédents se rapportent à du chlorure encore humide. En desséchant le corps pendant plusieurs semaines, en présence d'anhydride phosphorique, on trouve des nombres plus petits, que nous donnons plus loin.

L'auteur étudie dans le tube chaud et froid de Deville la volatilité du chlorure d'or.

II. — PRÉPARATION ET DISSOCIATION DES CHLORURES D'OR

1. — *Préparation du chlorure aurique.* — Le chlorure aurique est préparé par l'action du chlore liquide sur l'or. Nous avons opéré avec les précautions indiquées par Moissan ⁽¹⁾ pour l'emploi des gaz liquéfiés.

Le chlore est préparé (fig. 1) par action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse (A), lavé dans l'eau (B) et l'acide sul-

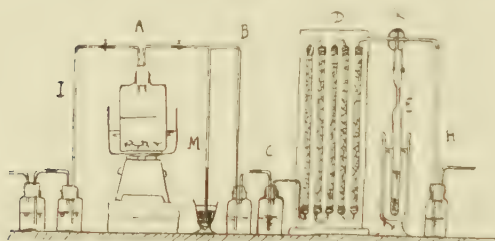


Fig. 1.

furique (C) desséché sur cinq longues colonnes dont l'une contient de la ponce sulfurique et les quatre autres du chlorure de calcium (D).

Un robinet à trois voies (R) permet d'envoyer le chlore gazeux soit dans le tube conte-

nant de l'or (E), soit dans des flacons absorbeurs à soude (H). L'appareil producteur de chlore est muni d'un second tube à dégagement (I) servant de trop plein et d'un tube vertical de 1 mètre de hauteur plongeant dans le mercure (M).

De la sorte, lorsque la liquéfaction ultérieure du chlore abaisse la pression dans l'appareil, il n'y a pas entrée d'air. Des ligatures de caoutchouc munies de pincés à vis permettent de régler le dégagement du chlore.

Le tube qui contient l'or est lavé à l'eau régale, à l'eau, à l'alcool à l'éther, séché et soudé sur le robinet à trois voies. On y fait le vide en remplaçant le flacon laveur (H) par un sécheur à chaux

(1) MOISSAN, *Comptes rendus*, t. CXXXIII, p. 768.

sodée et une trompe à mercure. Ce tube est alors refroidi par un mélange de neige carbonique et d'acétone ; le chlore s'y liquéfie rapidement. On scelle le tube.

L'attaque commence dès la *température ordinaire* et l'or se transforme en une masse rouge brun d'aspect nettement cristallin. L'examen de cette masse montre que l'attaque est superficielle et que le centre est souvent de l'or inaltéré.

Trois de ces tubes ont été laissés un mois à la température ordinaire. Leurs contenus analysés renfermaient respectivement :

70,50 ; 71,58 et 72,08 % d'or

la proportion correspondant au composé Au^2Cl^4 de Thomsen étant 73,5. La chloruration est donc plus avancée que la formation de ce corps ne l'indiquerait ; et l'aspect *hétérogène* de la masse, les cristaux visibles du trichlorure AuCl^3 n'autorisent nullement à admettre l'existence de Au^2Cl^4 . L'action des solvants : eau, alcool, est exactement la même que sur un mélange de AuCl et AuCl^3 préparés séparément.

Nous avons observé dans ces expériences que le chlorure d'or est *soluble* dans le chlore liquide. Ce dernier prend une teinte plus foncée que lorsqu'il est pur et abandonne par évaporation des cristaux de trichlorure d'une belle couleur rouge rubis.

Pour transformer complètement l'or en trichlorure, nous profitons de cette solubilité. Le tube est chauffé, puis refroidi un grand nombre de fois.

2. — *Analyse du chlorure d'or.* — Le tube scellé contient une quantité d'or pesée ; la préparation terminée, on refroidit le tube, on en casse la pointe et on fait distiller le chlore dans un absorbeur à travers un sécheur. On scelle le tube, car le chlorure d'or est très hygroscopique ; on pèse le tube qui contient le chlorure d'or, puis le tube vide, on connaît par différence le poids du chlorure d'or, donc le poids de chlore fixé sur un poids d'or connu. On jauge le tube pour tenir compte de la différence de poids du chlore et de l'air qui le remplissent dans les pesées successives.

Cette méthode donne le chlore fixé, pour un troisième tube on opère de la façon suivante qui permet l'analyse des cristaux purs et non de la masse légèrement empâtée. Le tube à chlorure étant vidé du chlore liquide comme précédemment, on le coupe aux deux extrémités et on y fait passer un courant d'air parfaitement sec.

Les cristaux de chlorure aurique sont jetés dans l'eau, ils se dissolvent immédiatement avec un grand dégagement de chaleur ; leur poids est connu par la pesée du tube avant et après le vidage. Dans la solution de chlorure aurique obtenue, on dose l'or en le

précipitant par l'acide sulfureux et le chlore par l'azotate d'argent. Les résultats obtenus furent les suivants :

Le tube A fut chauffé dix fois à 70°, le tube B vingt fois à 100° le tube C quarante fois à 100°.

	Tube A	Tube B	* Tube C	Calculé pour Au Cl ³
Au 0/0.....	67,28	63,82	64,71	64,86
Cl 0/0.....			35,26	35,14

Nous avons donc pu transformer *totale*ment de l'or en chlorure, ce que le gaz chlore n'avait pas permis. Le produit final de l'action du chlore sur l'or est donc, sans conteste, le chlorure aurique Au Cl³ dont l'analyse fermée a été faite.

3. — *Appareil pour étudier la dissociation des chlorures d'or.* — On prépare du chlorure aurique pur, par la méthode précédente avec

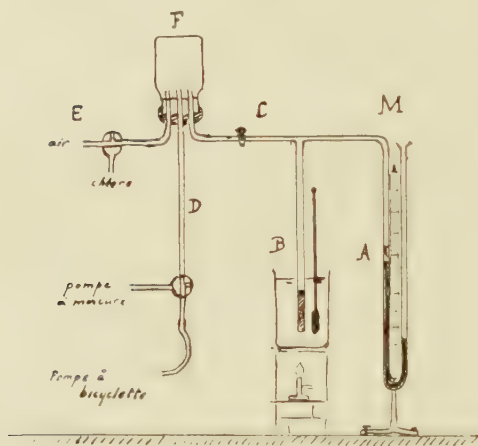


Fig. 2.

cinquante chauffes et refroidissements successifs de l'or dans le chlore liquide. Le tube à chlorure est refroidi, fixé sur l'appareil à dissociation, et le chlore est lentement évaporé.

Le tube (B) contenant le chlorure (*fig. 2*) est plongé dans un bain de glycérine contenant un thermomètre. On chauffe à l'aide d'un fourneau muni d'un régulateur plongeant dans le bain.

Le tube à chlorure peut être mis en communication : d'une part avec un manomètre à mercure (M) ; d'autre part, soit avec une pompe ou une trompe à mercure, soit avec un générateur de chlore.

Il est nécessaire d'éviter l'attaque du mercure de la pompe et du manomètre par le chlore provenant de la dissociation. Rose (*loc. cit.*) avait séparé le chlorure du manomètre par un tube en V contenant de l'acide sulfurique. Il maintenait la pression de l'air du côté du manomètre égale à celle du chlore du côté du tube à chlorure d'or.

Nous avons adopté le dispositif suivant : le mercure du manomètre est recouvert d'une couche d'acide sulfurique de quelques centimètres de hauteur (A).

Un flacon de verre épais (F) porte un bouchon mastiqué traversé de trois tubes. Le premier (C) établit la communication avec l'appareil à dissociation et le manomètre. Le second (D) permet de faire le vide dans l'appareil à l'aide d'une pompe à mercure ou d'en chasser le chlore par une pompe de compression (pompe à bicyclette). Le troisième tube (E) établit la communication du récipient avec l'air ou avec l'appareil générateur de chlore précédemment décrit.

Le robinet (C) est normalement fermé; la dissociation se produit dans un volume très petit dans lequel le chlore a rapidement atteint la pression d'équilibre. Si l'on veut, par exemple, raréfier l'atmosphère de chlore dans le tube à dissociation, on chasse le chlore du flacon F s'il en contient. On fait le vide dans ce flacon, on ferme les robinets à trois voies des tubes D et E. Il suffit d'ouvrir lentement le robinet C pour changer aussi lentement qu'on le désire et d'autant plus qu'on le veut la pression dans l'appareil à dissociation.

Les autres manœuvres sont analogues et se comprennent à la simple inspection de la figure.

4. — *Dissociation des chlorures d'or.* — L'opération est conduite de la façon suivante : On règle l'arrivée du gaz dans le foyer et on lit de dix en dix minutes la température du bain et le niveau du mercure dans le manomètre jusqu'à constater un état stationnaire. Nous relevons, par exemple, les chiffres suivants croissant de bas en haut sur l'échelle :

Heure	Température	Niveau de gauche
10 h.	189°	36,7 cm.
10 h. 10	190°	36,5 —
10 h. 30	191°	36,2 —
midi	190°5	36,3 —

A ce moment, on établit la communication avec le récipient F vide d'air, la colonne remonte à gauche à la division 40 cm; 25 minutes après, le niveau 36,3 est établi à nouveau pour 216°.

On adopte le chiffre d'équilibre, et la température moyenne pendant la dernière demi-heure par exemple.

On s'est assuré souvent, en abandonnant l'appareil à lui-même, qu'il n'y avait pas de fuite.

Notons enfin que les expériences ont été faites quelquefois en températures décroissantes, mais le plus souvent en températures croissantes, les premières donnant en général des résultats un peu trop élevés si l'on n'attend pas très longtemps.

On lit la pression extérieure sur un baromètre Fortin et la hauteur d'acide sulfurique dont on tient compte également.

La pompe ne faisait pas un vide complet, il restait une pression d'air résiduelle (le chlorure étant froid) de 2 mm de mercure au plus. On détermina expérimentalement l'influence de cet air en faisant une expérience à vide, le tube B contenant seulement de l'or et des traces d'air. Aux températures les plus élevées que le tube supporte, l'augmentation de pression due à l'échauffement de l'air du tube est inférieure aux autres erreurs d'expérience.

La dissociation du chlorure aurique *dans l'air* à 70° a été perçue par Rose, mais elle mettrait 25 ans pour être complète. Nous avons commencé les lectures à 100°; mais elles sont surtout faciles à partir de 150°.

Le chlorure aurique se dissocie en un corps gris-verdâtre et en chlore suivant la réaction :



Les pressions de dissociation ont été mesurées jusque vers 205°. A cette température, le chlorure aurique a une pression de vapeur très faible encore mais certaine.

Nous ne pensons pas que la faible volatilité de Au Cl^3 altère les résultats. En effet, le chlorure volatilisé doit se condenser dans les parties froides de l'appareil où sa pression est nulle.

En enlevant lentement du chlore du tube, la pression à une température t reprend toujours la même valeur p_1 ; nous l'avons vérifié comme il a été expliqué pour 190° à toutes les températures citées dans le tableau.

Les mêmes phénomènes se reproduisent jusqu'au moment où il n'a plus assez de chlore dans l'appareil. On peut constater, à ce moment, que tout corps rouge a disparu du tube à dissociation; il ne reste que du chlorure aureux gris-vert et de l'or métallique.

Pour la même température t , la pression prend une nouvelle valeur p_2 caractéristique de la dissociation :



En continuant à extraire du chlore, la pression ne prend d'autre valeur constante que zéro, et il reste de l'or dans le tube.

La pression de dissociation du chlorure aureux est sensible vers 170°; on l'a mesurée jusqu'à 240°. Le chlorure aureux n'est pas volatil.

Dans quelques expériences nous avons fait des mesures en introduisant du chlore dans le récipient F et en établissant la communication, le chlore était visiblement absorbé, sa pression étant supérieure à la pression de dissociation; mais l'action est très lente, à cause de l'imperméabilité du chlorure et ces expériences n'ont pu servir à faire des mesures.

Les résultats se placent sur deux courbes régulières (*fig. 3*). Voici les nombres trouvés par l'expérience pour la première dissociation :

I. — $\text{Au Cl}^3 \rightleftharpoons \text{Au Cl} + \text{Cl}^2$

Température	Pression de dissociation en mm. de mercure	Température	Pression
100°	6 mm.	185°	67 mm.
150°	12 —	189°	82 —
155°	14 —	190°	90 —
160°	18 —	203°	154 —
163°	23 —	207°	174 —
170°	31 —		



Fig. 3.

Pour la dissociation du chlorure aureux, on a trouvé :

II. — $\text{Au Cl} \rightleftharpoons \text{Au} + \text{Cl}$

Température	Pression de dissociation en mm. de mercure	Température	Pression
170°	14 mm.	205°	60 mm.
184°	21 —	208°	70 —
187°	23 —	216°	90 —
190°	27 —	226°	142 —
194°	34 —	239°	206 —
201°	49 —	240°	220 —

III. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

1. — *Nombre des chlorures d'or.* — Nous avons pour la première fois transformé intégralement l'or en chlorure aurique AuCl^3 par action du chlore liquide et grâce à la différence de solubilité du chlorure d'or dans le chlore à chaud et à froid. On sait d'ailleurs que l'équilibre ne peut exister tant que le composé le plus chloré n'est pas formé.

Il est définitivement établi que le composé plus chloré de Prat est inexistant.

Le produit *normal* de l'action du chlore sur l'or est donc AuCl^3 et non Au^2Cl^4 , comme l'ont cru Thomsen et Petersen (*loc. cit.*).

L'un des arguments de ces auteurs tombe, puisqu'ils font acte de l'impossibilité de pousser la chloruration jusqu'au terme AuCl^3 .

Rien, dans nos expériences, ne permet d'affirmer l'existence du composé Au^2Cl^4 que tout infirme.

1° Ce composé n'est pas AuCl^3 car il aurait été trouvé comme terme intermédiaire dans la dissociation :

2° On ne peut dire que ce corps n'existe qu'à froid, car dans les expériences de Thomsen et Petersen il est formé à température élevée ;

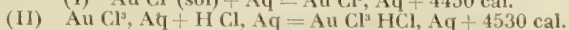
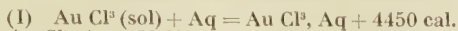
3° Le corps hypothétique Au^2Cl^4 ne présente aucune propriété *spécifique*. L'examen des mémoires antérieurs (pp. 4 à 7) et nos expériences, le font apparaître comme un mélange des deux chlorures, AuCl et AuCl^3 et non comme une combinaison. L'action des dissolvants, en particulier, est caractéristique.

Avant nous et comme nous, Krüss et Schmidt, Lindet, T. K. Rose, en variant les conditions de l'action du chlore sur l'or, obtiennent des mélanges des deux chlorures dont nous avons publié les analyses et qui peuvent être accidentellement équimoléculaires.

Certes, les deux savants danois, et ceux qui se placent exactement dans les conditions expérimentales qu'ils indiquent, obtiennent un produit dont la composition globale est voisine de AuCl^3 . Ce fait n'est pas surprenant, puisque la masse d'or et son mode de préparation, la manière de conduire l'expérience et par conséquent sa température, sont toujours les mêmes. Dans ces expériences la température est suffisante pour que le trichlorure formé soit partiellement dissocié, et l'empâtement de la masse qui empêche toute action ultérieure se fait toujours dans les mêmes conditions.

Le seul argument qui subsiste en faveur de ce corps est fourni par l'ensemble des recherches calorimétriques de Thomsen et de Petersen dans l'exposé desquelles nous désignerons par *cal.* la calorie-gramme et par *Cal.* la calorie-kilogramme.

Thomsen ⁽¹⁾ avait mesuré les réactions suivantes :



d'où



D'autre part on a la réaction



Il en résulterait qu'un mélange de composition $\text{Au Cl} + \text{Au Cl}^3$ donnerait 7.935 cal. par atome gramme d'or dissous.

Or, Petersen trouve (IV) que le produit de l'action du chlore sur l'or dégage par l'acide chlorhydrique 10.293 cal. (par atome gramme d'or). Il en a conclut qu'il a bien une *combinaison* et que la réaction $\text{Au Cl} + \text{Au Cl}^3 = \text{Au}^2 \text{Cl}^4$ est accompagnée d'une absorption de 3.084 cal.

En résumé, l'existence du composé $\text{Au}^2 \text{Cl}^4$ est basée sur un excès de $10.293 - 7.935 = 2.358$ cal., que présenterait la dissolution du composé sur la dissolution du mélange.

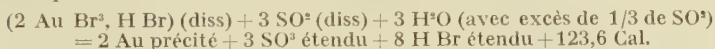
Cet excès se rapporte à un atome gramme d'or. Le détail des expériences de Petersen est le suivant : Dans un calorimètre on a 900 g. d'acide chlorhydrique de composition HCl , 900 H^2O ; on y dissout 20 g. du chlorure $\text{Au}^2 \text{Cl}^4$. La réaction est terminée en quelques minutes. On estime l'or en dissolution dans 300 g. de la liqueur.

Les expériences de Thomsen sont faites dans des conditions analogues, les masses avant mélange ont, par exemple, des température $T_a = 17,440$, $T_i = 17,700$; la température finale $T_c = 18,080$.

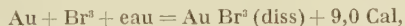
Les élévations de température sont donc très faibles. Une erreur de quelques centièmes de degrés sur la température finale altère le résultat rapporté à un atome gramme de plus de 1.000 calories. Il en est de même des quatre expériences calorimétriques, sur lesquelles le raisonnement est fondé, toutes aussi délicates.

Mais une autre objection vient encore diminuer la valeur des résultats de ces expériences difficiles — nous l'empruntons à Berthelot ⁽²⁾.

« Il y a un fait qui jette quelque doute sur les valeurs exprimant les chaleurs de formation des oxyde, chlorure et bromure d'or c'est que M. Thomsen a trouvé encore :



d'où résulterait :



au lieu du chiffre + 5,6 calculé par une autre méthode.

⁽¹⁾ THOMSEN, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XIII, 1876, p. 348.

⁽²⁾ BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 379.

« L'auteur attribue cet écart de 3,4 Cal. ⁽¹⁾ à l'existence de deux états isomériques différents dans l'or précipité par l'acide sulfureux, selon qu'il est précipité du chlorure d'or ou du bromure d'or; mais cette isomérisie ne repose sur aucune autre preuve. Il est possible que la cause réelle de ces divergences réside dans l'inexactitude des réactions supposées par les équations précédentes, telles que la réaction de SO_2 et celle des réactions des hydracides sur les chlorures et bromures d'or dissous.



« D'après le même auteur, il existerait encore d'autres écarts distincts du précédent entre les états de l'or, réduits des protochlorure, protobromure, protoiodure, par l'action des hydracides comparée à celle de l'acide sulfureux. Mais la réalité des réactions chimiques supposées dans tous ces calculs n'a pas été suffisamment vérifiée, pour qu'il y ait lieu de reproduire ici ces assertions relatives aux chaleurs de formation des différents composés. Au surplus, c'est là un sujet très difficile et dans lequel on ne saurait arriver à la certitude que si on vérifie d'une façon expresse et rigoureuse, par un cycle intégral de réactions convenables, l'identité complète de l'état initial et celle de l'état final de l'or et de ses composés; ce qui n'a pas encore pu être réalisé. »

En d'autres termes, on voit que les incertitudes résultant de l'état final de l'or sont de l'ordre de celles dont on fait état pour prouver l'existence de Au^2Cl^4 .

Nous nous croyons autorisé à rayer ce corps de la liste des composés définis.

2. — *Examen des courbes de dissociation.* — La courbe de dissociation du trichlorure en chlorure aureux et chlore avait été donnée par T. K. Rose, et ses résultats nous donneront un point de comparaison intéressant.

La dissociation du chlorure aureux n'avait pas été étudiée.

Les erreurs physiques sur les lectures que nous avons faites atteignent facilement 1 mm. Nous citerons, comme causes d'erreurs, l'altération du mercure du manomètre, l'imperfection de nos procédés de visée. Mais ces erreurs sont insignifiantes vis-à-vis de celles que peuvent introduire les moindres traces d'humidité dans

⁽¹⁾ Le chiffre 3,4 Cal. est emprunté aux « Untersuchungen » de Thomsen. Dans le mémoire dont nous parlons plus haut, nous lisons :

$$\text{Au } \alpha = \text{Au} + 3,210 \text{ cal.}$$

$$\text{Au } \beta = \text{Au} + 4,700 \text{ cal.}$$

Au est l'or précipité en réduisant Au Cl^3 par l'acide sulfureux. Au α est celui obtenu de la même façon, à partir de Au Br^3 . Au β désigne l'or obtenu par réduction de l'iodure de Au Cl ou de Au Br .

le chlorure d'or, ou le temps assez long que les équilibres mettent à s'établir.

Si nous comparons les chiffres de T. K. Rose à ceux que nous avons observés, nous trouvons les premiers un peu plus grands en général, à basse température, un peu plus faibles, à température élevée. Mais M. Rose fait remarquer que les produits qu'il a étudiés sont humides. Mettons en regard des nôtres les trois nombres déterminés par cet expérimentateur, sur les corps secs.

Température	Pression déduite de notre courbe	Nombre de T. K. Rose (chlorure sec)	Nombre de T. K. Rose (chlorure humide)
—	—	—	—
177°5	43 mm	42 mm	59 mm
194°	105 —	86 —	108 —
204°	160 —	101 —	150 —

Nous pouvons croire que M. Rose n'attendait pas suffisamment dans le cas du chlorure sec. Il fait remarquer, en effet, que l'humidité sert de catalyseur pour activer la réaction.

Les résultats en lesquels M. Rose semble avoir le plus de confiance sont, en somme, voisins de ceux que nous avons trouvés après lui.

Il résulte de ces chiffres que le chlore gazeux à la pression atmosphérique devrait transformer totalement l'or en trichlorure aux températures voisines de 200°, si le chlorure aurique ne formait pas une couche imperméable sur le métal.

On comprend aussi les résultats des divers expérimentateurs sur la température à laquelle le chlorure aurique se transforme en chlorure aureux. En chauffant le premier corps, le produit final est Au ; mais en opérant à la température de 173°, la vitesse de décomposition du chlorure aurique est beaucoup plus grande que celle du chlorure aureux, et ce dernier peut être obtenu à peu près pur.

M. Matignon ⁽¹⁾ remarque que toutes les courbes de dissociation



sont homologues.

En comparant toutes les expériences les meilleures à ce sujet, il arrive à la formule :

$$\frac{Q}{T} = 0,032.$$

Q est la chaleur de combinaison à la température T, pour laquelle la pression de dissociation est 760 mm de mercure (température normale de dissociation).

(1) MATIGNON, *Ann. Ch. et Ph.*, (8), t. XIV, 1908, p. 60.

La constance de ce quotient permet d'écrire la formule suivante :
Soient Q_A et Q_B les chaleurs de combinaison se rapportant à deux courbes A et B.

Soient T_A et T_B les températures normales de dissociation.

M. Bouzat (1) a démontré que si, dans deux systèmes A et B, le rapport $\frac{Q}{T}$ a la même valeur, le rapport $\frac{T_A}{T_B}$ est constant, quelle que soit la pression.

$$\frac{Q_A}{Q_B} = \frac{T_A}{T_B} = \frac{1}{R}$$

M. Matignon examine la courbe que nous avons donnée, il la représente par l'équation

$$\log. p = 24,03 - \frac{4944}{T} - 4,29 \log. T$$

grâce à laquelle on trouve 525° comme température normale de dissociation.

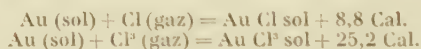
D'autre part, il compare cette même courbe à celle du chlorure de zinc ammoniacal $Zn Cl^2$, 4 Az H^3 . Sous la pression de 174 mm les températures correspondantes pour les deux systèmes sont 480° et 331°. Le rapport R est égal à 1,450. Comme, d'autre part, la température normale de dissociation pour le sel de zinc est 362°,5, celle du chlorure d'or doit être $362^\circ 5 \times 1,450 = 525^\circ$. On retrouve donc bien la même température que celle qui se déduit immédiatement des expériences. L'homologie des deux courbes est donc vérifiée.

La même correspondance donne pour la seconde courbe

$$T_H = 550^\circ.$$

A l'aide de la formule $\frac{Q}{T} = 0,032$, M. Matignon calcule les cha-

leurs de formation des chlorures et trouve :



Ces chaleurs de formation sont relatives à des températures comprises entre 250° et 300°.

Rappelons que Thomsen avait trouvé pour ces deux chaleurs de formation respectivement : 5,8 Cal. et 22,8 Cal.

En résumé, la théorie indique de deux façons que la pression normale de dissociation du trichlorure serait atteinte pour $T = 525^\circ$, c'est-à-dire : $t = 252^\circ$ centigrades.

(1) BOUZAT, *Ann. Ch. et Ph.*, (8), t. IV, 1905, p. 145.

Or, M. Rose a déterminé directement cette pression ; il a trouvé que pour

$$t = 251^{\circ}$$

$$p = 755 \text{ mm}$$

et il ajoute : « L'observation de la pression de 755 mm à 251° est une de celles auxquelles on peut accorder le plus de confiance, parce qu'elle fut confirmée plusieurs fois ; la température en deux occasions fut maintenue durant plus de trois heures ».

La concordance entre le résultat déduit de nos courbes, par M. Matignon, et celui observé directement par M. Rose est donc très satisfaisante.

CHAPITRE II

Bromures d'or.

I. — HISTORIQUE.

1. — *Bromure aurique, Bromure aureux.* — On connaît bien deux bromures d'or : le bromure aurique AuBr^3 et le bromure aureux AuBr .

Le bromure aurique fut d'abord obtenu en solution par Balard, par l'action de l'eau de brome sur l'or. L'évaporation de la solution laisse le bromure impur (*Lampadius*). Wilson ⁽¹⁾ le prépare par action de l'acide bromhydrique sur la solution de chlorure aurique.

Thomsen ⁽²⁾ fait agir le brome sur l'or, extrait le bromure aurique par l'éther qu'il laisse évaporer à très basse température.

Krüss et Schmidt ⁽³⁾ ne purent transformer totalement l'or en bromure aurique ; ils firent agir le brome liquide et eurent un produit répondant à la formule AuBr^3 sauf cependant 1,3 % de métal inattaqué.

Le bromure aureux AuBr est préparé par Thomsen en chauffant AuBr^3 , HBr à 115° .

Lengfeld opère à 105° .

F. W. Schmidt chauffe AuBr^3 à 160° ou en présence d'acide sulfurique à 155° .

Spiegel voit du brome apparaître à 130° ; la composition AuBr est obtenue à 155° . Il ne reste que de l'or à 210° .

(1) WILSON, *Athenaeum*, 1839, p. 671.

(2) THOMSEN, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XIII, 1876 p. 337.

(3) KRÜSS et SCHMIDT, *Berichte*, t. XX, 1887, p. 2638.

2. — *Sur le composé $Au^2 Br^4$.* — Les polémiques qui se produisirent au sujet du composé $Au^2 Cl^4$ eurent lieu pour le corps $Au^2 Br^4$ et durèrent de 1876 à 1901.

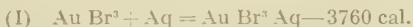
D'après Thomsen (*loc. cit.*) lorsqu'on verse du brome sur de l'or, il reste, après évaporation du brome en excès, une masse presque noire, poreuse, facile à pulvériser. Si on traite à nouveau la masse finement pulvérisée par le brome, elle en absorbe peu et quand l'absorption est terminée, un atome d'or a fixé 1,97 à 2,06 atomes de brome. Ce bromure $Au^2 Br^4$ se décompose à 115° en brome et bromure $Au Br$. Il se dissout dans l'eau avec absorption de chaleur et formation de $Au Br^3$ et $Au Br$. Le premier de ces corps est dissous par l'eau, le second lentement décomposé en $Au Br^3$ et $Au Br$.

L'éther anhydre le décompose rapidement, de la même façon que l'eau.

Nous avons vu (*loc. cit.*) que onze ans après, Krüss et Schmidt arrivent à faire absorber presque trois atomes de brome. Ils recommencent à cet effet dix fois le traitement préconisé par Thomsen, jusqu'à ce que l'absorption cesse. Dès la quatrième expérience, ils ont dépassé la teneur en brome de $Au^2 Br^4$. Ils nient l'existence de ce bromure auroso-aurique.

Petersen ⁽¹⁾ dépasse à peine la composition $Au Br^2$. Les dissolvants qu'il essaye ne lui permettent pas de séparer $Au Br^3$ de $Au Br$ par suite de décomposition. « Ces expériences, dit-il, ne donnent pas de réponse définitive sur l'existence de cette combinaison. » Il s'appuie pour la prouver sur des mesures thermochimiques analogues à celles décrites sur les chlorures.

Les réactions mesurées sont :



D'après les expériences de Thomsen, la dissolution dans l'acide bromhydrique étendu d'un mélange équimoléculaire $Au Br + Au Br^3$ dégagerait 3.868 Cal. pour un atome gramme d'or dissous, tandis que la dissolution du bromure $Au^2 Br^4$ serait accompagnée d'un dégagement de 6.744 cal. (Expérience IV).

Nous ne reviendrons pas sur ces expériences auxquelles on peut faire toutes les objections présentées au sujet du chlorure et qui offrent des difficultés supplémentaires.

En effet, la réaction (I) est *extrêmement lente* et accompagnée d'une légère décomposition. Nous n'avons jamais pu dissoudre le bromure $Au Br^3$ cristallisé pur dans l'eau sans qu'une partie de

(1) PETERSEN, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XLVI, 1892, p. 329.

ce corps ne fût décomposée avec dépôt d'une pellicule mince d'or métallique.

En réponse à ce mémoire, Krüss et Schmidt ⁽¹⁾ refont leurs expériences et arrivent à nouveau à fixer 3 atomes de brome purifié d'après Stass sur 1 atome d'or pur.

Petersen ⁽²⁾ concède que l'existence de Au^2Br^4 est moins bien établie que celle de Au^2Cl^4 parce que la bromuration a pu être poussée jusqu'à Au Br^3 mais en maintient l'existence en s'appuyant sur les chaleurs de réaction et surtout sur l'analogie.

W. Winter ⁽³⁾ reprit l'expérience de son maître Krüss et fixa 60 gr. de brome sur 50 gr. d'or alors que Au Br^3 exigerait 60,9 gr. d'halogène; la composition Au^2Br^4 n'était pas atteinte à la 6^e opération; elle était dépassée à la 7^e.

E. Spiegel ⁽⁴⁾ fixa sur 10 gr. d'or 22 gr. de brome au lieu de 22,18 qu'exige Au Br^3 .

Enfin, il y a quelques années, Lengfeld ⁽⁵⁾ considérant que l'existence de Au^2Br^4 est douteuse après les travaux précédents, entreprend de le préparer. « L'or pur et sec est traité par un excès de brome sec, le métalloïde est chassé par un courant d'air sec; la masse pulvérisée est traitée à nouveau. A la suite du premier traitement, l'absorption est moindre que celle qui correspondait à Au Br^2 . Après sept opérations, le produit contient : 47,3 0/0 de brome (la proportion serait 28,88 0/0 pour Au Br^2 ; 44,78 0/0 pour Au Br^3 ; 54,92 0/0 pour Au Br^4).

On traite ce produit par l'éther anhydre à 0° jusqu'à ce que le liquide qui s'était d'abord fortement coloré fût parfaitement incolore (l'éther dissout aisément le tribromure et attaque seulement, avec lenteur, le corps Au^2Br^4).

Le résidu est séché et analysé. Il contient 38,14 0/0 de brome, proportion intermédiaire entre celles qui correspondent aux compositions Au Br et Au Br^2 .

« Ce résidu peut être un mélange de Au , Au Br , Au Br^3 , ou Au , Au Br , Au Br^2 .

« L'action de l'eau montre que ce n'est pas un mélange de bromure aurique et d'or ou de bromure aureux dans lequel des grains de bromure aurique auraient été protégés de l'action solvante de l'éther par une couche de bromure aureux. En effet, le bromure aureux et l'or sont insolubles dans l'eau et protégeraient aussi bien contre ce liquide que contre l'éther, et le bromure aureux n'est décomposé par l'eau que lentement.

(1) KRÜSS et SCHMIDT, *Zeit. f. An. Chem.*, t. III, 1893, p. 421.

(2) PETERSEN, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XLVIII, 1893, p. 88.

(3) W. WINTER, *Dissert.*, Bern, 1895.

(4) E. SPIEGEL, *Dissert.*, Bern, 1896.

(5) LENGFELD, *American Chem. J.*, t. XXVI, 1901, p. 324.

« La substance lavée à l'éther est un mélange de bromure auroso-aurique Au^2Br^4 avec du bromure aureux ou de l'or, plus probablement de ce dernier, parce que la solution étherée n'est pas absolument exempte d'humidité qui avec Au Br donne $\text{Au Br}^4\text{H}$ et Au .

M. Lengfeld conclut : « Donc l'action du brome sur l'or donne un bromaurate aureux ($\text{Au Br}^4\text{Au} = \text{Au}^2\text{Br}^4$) de couleur bleu d'acier, stable en l'absence d'eau, facilement décomposé à la température ordinaire par l'eau et par maint solvant organique. »

Nous exposerons plus loin nos recherches à ce sujet.

II. — PRÉPARATION ET DISSOCIATION DES BROMURES D'OR

1. — *Préparation du bromure aurique.* — Nous avons d'abord examiné l'action du brome sur l'or. Si on laisse tomber goutte à goutte du brome sur de l'or, la température s'élève beaucoup, l'ensemble de la masse obtenue est noir, mais on aperçoit souvent, en certains points de la capsule où l'on fait l'attaque, du bromure aureux vert Au Br , plus stable à température élevée.

Le brome que nous avons employé a été séché par contact et agitation avec le chlorure de calcium. L'or a été précipité et séché avec les précautions indiquées pour le chlorure.

Pour étudier la réaction de ces éléments, nous avons opéré comme pour le chlorure en mettant le brome en excès sur de l'or dans un tube scellé bien sec.

Après ouverture du tube, le brome en excès est chassé par un courant d'air sec et le produit est analysé après avoir été complètement débarrassé du brome, par un séjour dans une cloche vide d'air contenant de la potasse fondue.

Dans quelques expériences, on a précipité l'or par l'anhydride sulfureux et dosé le brome à l'état de bromure d'argent. Plus souvent on s'est contenté de chasser le brome par la chaleur. On passait par l'intermédiaire du bromure aureux vert qui se décomposait à son tour.

Un premier tube A fut laissé à la température du laboratoire pendant deux semaines ; un tube B fut laissé un mois ; les analyses donnèrent :

	Tube A	Tube B	Calculé pour Au Br^3
Au 0/0.....	58,72	50,33	55,18
Br 0/0.....			41,82

En brisant la masse noire cristallisée obtenue, on trouve, dans les parties centrales, de l'or inattaqué.

Il en résulte que l'absorption lente de l'halogène dépasse la proportion du composé hypothétique AuBr^2 .

D'autres tubes furent traités comme les tubes à chlorure chauffés à 100° et refroidis. Cette opération fut répétée un grand nombre de fois. Par évaporation du brome on constate que le bromure d'or est soluble dans le brome comme le chlorure l'est dans le chlore. Avec ce mode opératoire, on a transformé entièrement de l'or en bromure cristallisé de composition AuBr^3 sous formes de tables noires, atteignant 6 mm de côté. Voici le résultat de quelques analyses: le tube C fut chauffé 10 fois; D, 20 fois; E, 20 fois.

	Tube C	Tube D	Tube E	Calculé pour AuBr^3
Au 0/0.....	47,06	45,32	45,05	45,1
Br 0/0.....	52,58			54,9

Nous avons essayé si un autre état d'agrégation de l'or donnerait des résultats différents. Nous avons introduit dans les tubes secs, soit des fils, soit de l'or précipité et séché à 120° , soit de l'or précipité et chauffé au rouge sombre. Ces tubes n'ont pas été chauffés mais quelques-uns furent agités pour favoriser le contact.

Un tube F contenant du fil d'or fut laissé 24 jours à température ordinaire sans agitation; après ouverture du tube, le brome en excès est chassé par un courant d'air sec. Le fil est recouvert d'une couche mince de cristaux noirs peu adhérents; l'analyse montre que la proportion de brome fixé sur le fil est faible (22,4 %, soit moins d'un atome). La poudre noire répond exactement à la formule AuBr^3 .

Un tube G contenant de l'or précipité et calciné n'est pas agité, il absorbe en un mois plus de deux atomes de brome.

Un tube H contenant de l'or précipité est agité pendant douze heures; il reste dans ce tube une poudre noire dont la teneur en brome est de 54,4 % extrêmement voisine de AuBr^3 .

Il résulte de ces nombreuses expériences que le produit normal de l'action du brome sur l'or est AuBr^3 si on a soin de renouveler, par une méthode quelconque, les surfaces en contact.

2. — *Essai de préparation du bromaurate aureux Au^2Br^4 .* — Nous avons répété les expériences de M. Lengfeld (*loc. cit.*) Des poudres noires d'or bromuré de compositions diverses furent placées dans une branche d'un tube en λ . L'autre branche contenait de l'éther à 0° séché préalablement sur le sodium. Cet éther était mis par petites portions en contact avec le bromure et vidé par la branche verticale. Il enlevait sans cesse du brome. Nous constatâmes seulement que l'action se ralentissait peu à peu, jamais elle ne devint nettement plus faible et le produit final de l'attaque fut toujours de l'or pur.

Nous avons constaté que le tétrachlorure de carbone qui dissout fort bien le brome n'a aucune action solvante sur les cristaux de bromure aurique et qu'il ne réduit pas les bromures d'or. Nous en avons profité pour essayer de préparer commodément Au^2Br^4 .

Dans un tube scellé on introduit un atome d'or et exactement deux atomes de brome dissous dans le tétrachlorure de carbone. Au bout de quelque temps et en agitant parfois, le tétrachlorure est entièrement décoloré. Le corps formé, noir, répond évidemment à la composition AuBr^2 et semble homogène (ce qui ne peut être obtenu par l'action directe de deux atomes de brome sur un atome de métal). Mais ce corps n'a aucun caractère spécifique. Il se comporte vis-à-vis de l'eau, de l'éther anhydre à 0° , de l'hypo-sulfite de sodium comme un mélange de Au et AuBr^3 . Il n'y a pas ou peu de bromure aureux dans ce corps formé à froid, tandis que l'action directe des éléments en donne à cause de l'élévation de température inévitable. Nous avons répété sur ce corps les expériences de M. Lengfeld et l'éther anhydre à 0° enlevait facilement tout le brome sans que nous ayons constaté de ralentissement dans la dissolution.

3. — *Dissociation des bromures d'or. — Appareils et modes opératoires.* — Nous avons essayé d'étudier la dissociation des bromures d'or dans l'appareil qui avait servi à l'étude des chlorures. Le brome se liquéfie dans le manomètre et attaque le mercure en se dissolvant dans l'acide qui le surmonte.

Nous avons pu cependant nous rendre compte du début de la dissociation vers 110° . De plus, la liquéfaction doit s'arrêter lorsque la pression du brome dans la branche froide égale la pression de dissociation du bromure chaud. Cela est possible dans d'assez grandes limites puisque à la température du laboratoire, 21° , la pression de vapeur du brome est encore 174 m/m.

Les chiffres trouvés furent les suivants :

Température	Pression de dissociation de AuBr^3 en mm de mercure
107°	24 mm
118°	38 —
127°	52 —

Les difficultés d'observation nous firent adopter le dispositif suivant :

De l'or et du brome en excès sont chauffés ensemble en tube scellé.

Nous essayâmes d'abord un tube en U renversé; la branche verticale contenant le bromure est chauffée dans un bain de glycérine; l'autre branche, très étroite, est refroidie à température connue.

La distillation du brome fut lente et l'augmentation de niveau du brome dans la branche froide difficile à observer.

Nous avons adopté alors un tube coudé une seule fois à angle droit. L'air en est chassé par le brome en excès qui est aspiré par une trompe. Le tube est coudé puis scellé.

La branche horizontale large A du tube coudé qui contient le bromure aurique cristallisé (fig. 4), est chauffée à une température T , dans une cavité d'un bloc de fonte de grande masse avec un thermomètre T (bloc de M. Guichard).

Un régulateur métallique de température B commande l'arrivée du gaz sous le bloc et est placé dans une cavité voisine. Des tampons d'amiante bouchent les trous et empêchent les courants d'air dans les cavités.

La branche étroite verticale du tube coudé est maintenue à une température constante et basse t et on place près d'elle un double décimètre.

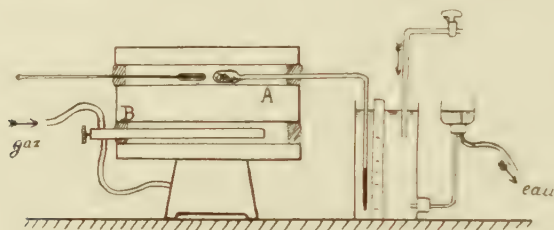


Fig. 4.

Pour chaque température t de la branche froide, on observe deux températures T_1 et T_2 de la branche chaude et deux seulement pour lesquelles le brome distille vivement.

Plusieurs expériences qualitatives furent faites dans le premier appareil en U, dans lequel le bromure est visible. On observe les faits suivants : 1^o, avant la première distillation, les cristaux de bromure aurique sont inaltérés ; 2^o quand la première distillation se produit, on voit apparaître le bromure aureux vert ; 3^o la seconde distillation laisse comme résidu l'or métallique.

Quelquefois en abaissant légèrement la température de la branche chaude, on voit se produire une distillation du brome vers le bromure, mais cette distillation inverse s'arrête bientôt parce que le bromure forme un vernis inattaquable.

La même raison nous fit observer les pressions successives en températures croissantes.

La pression du brome dans la branche froide à la température t fut déduite des travaux de MM. Ramsay et Young⁽¹⁾ et de Bakhuis Roozeboom⁽²⁾.

(1) RAMSEY et YOUNG, *J. Chem. Soc.*, t. XLIX, 1886, p. 453.

(2) BAKHUIS ROOZEBOOM, *Rec. Pays-Bas*, t. III, 1884, p. 75.

Nous avons noté le temps θ et la température t constante de la branche froide, la température T , lentement croissante de la branche chaude, la hauteur h de brome distillé dans la branche froide.

Voici un exemple d'une telle expérience :

θ	T	t	h	Remarques
0 minute	175°	51°	54 m/m	Températures croissantes
30 —	215°	51°	54 —	
40 —	220°	51°	55 —	
50 —	227°	51°	58 —	Température invariable
60 —	228°	50°	70 —	
70 —	225°	50°	81 —	
120 —	225°	50°	83 —	Températures croissantes
180 —	225°	51°	84 —	
240 —	225°	51°	85 —	
260 —	235°	51°	86 —	
280 —	250°	50°	88 —	

Dans cette expérience, on vit nettement une distillation lente se produire vers 220°. Le tableau montre que dans le voisinage de cette température il distille 26 mm de brome en trente minutes, tandis que la distillation est insensible aux températures inférieures.

De plus la distillation est presque terminée en cette demi-heure puisque ensuite il ne passe que 5 mm de brome en trois heures et demie, même en forçant la température pendant la dernière demi-heure.

Nous avons adopté pour résultat de cette expérience $T = 220^\circ$; $t = 51^\circ$. La pression de dissociation à 220° égale la pression de vapeur du brome à 51°, soit 580 mm de mercure.

Lorsqu'un tube avait servi, il fallait y reformer le bromure aurique en le chauffant tout entier à 100° et en l'agitant.

Les expériences furent répétées :

6 fois pour t voisin de 20°
 5 fois pour $t = 50^\circ$
 2 fois pour $t = 0^\circ$

Les chiffres suivants ⁽¹⁾ sont les moyennes des expériences citées :

Température t de la branche froide :	Température T_1 de dissociation de Au Br ³	Température T_2 de dissociation de Au Br	Pressions ⁽²⁾ correspon- dantes
0°	165°	211°	66 mm
21°	190°	230°	178 —
50°	220°	270°	565

⁽¹⁾ FERNAND MEYER, *Comptes rendus*, t. CXLIII, 1906, p. 280.

⁽²⁾ Ces chiffres diffèrent un peu de ceux de la note citée. Ils sont plus corrects.

Nous avons repris ces expériences en remplaçant le chauffage au gaz par le chauffage électrique dans un très gros bloc de fonte. Nous pouvions ainsi élever la température très lentement et la maintenir sensiblement constante lorsque cela était nécessaire. Les expériences nouvelles ont duré chacune dix heures ; elles ont montré que les chiffres adoptés pour T_1 et T_2 sont un peu forts et que l'on pouvait adopter en particulier :

$$t = 21^\circ \quad T_1 = 170^\circ \quad p = 178 \text{ mm.}$$

Nous allons montrer un peu plus loin la raison de ces écarts.

4. — *Volatilité du Bromure d'or.* — Le bromure d'or est volatil dans une atmosphère de brome. Ce phénomène qui n'avait pas été signalé, à notre connaissance, est sensible vers la température de 300° . Il empêche d'étudier la dissociation de ce bromure à des températures élevées. Le système n'est plus en équilibre, parce que le bromure distille sans cesse vers les parties froides de l'appareil.

5. — *Préparation du sulfure d'or Au^2S^3 .* — Les propriétés du bromure d'or sont analogues à celles du chlorure, mais il est plus facile à obtenir et beaucoup plus maniable parce qu'il est peu hygroscopique. Nous avons utilisé le bromure pour préparer le sulfure Au^2S^3 .

Ce corps ne peut être obtenu par voie humide : Berzélius croyait l'avoir préparé, mais il fut obtenu pour la première fois par Antony et Lucchesi ⁽¹⁾ en faisant réagir H^2S sur $AuCl^3$, $LiCl$, $2 H^2O$ à -10° ou sur le même corps anhydre à la température ordinaire.

Nous avons préparé par action directe le bromure cristallisé pur et sec. Dans le tube même qui avait servi à la préparation, nous avons fait passer de l'air pour chasser le brome en excès, puis de l'hydrogène sulfuré sec. Il se dégage de l'acide bromhydrique et il reste un sulfure d'or. Ce sulfure est lavé à l'éther et au sulfure de carbone pour enlever le soufre libre qu'il pourrait contenir ; des analyses ouvertes ou fermées ont montré que nous avons obtenu Au^2S^3 . Nous avons vérifié les propriétés de ce corps, données par Antony et Lucchesi.

III. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

1. — *Nombre des bromures d'or.* — Il résulte de nos expériences, faites dans des conditions variées, que le résultat normal de l'action

(1) ANTONY et LUCCHESI, *Gaz. Chim. Ital.*, t. XX, 1890, p. 601.

du brome sur l'or est le bromure aurique AuBr^3 . Ces résultats confirment ceux de Krüss et Schmidt (*loc. cit.*), mais notre mode opératoire nous a permis une transformation intégrale en bromure cristallisé et non en produit pulvérisé.

Nous n'avons trouvé aucune raison d'affirmer l'existence du composé Au^2Br^4 (bromure auroso-aurique ou bromaurate aureux).

1° Ce composé n'est pas AuBr^2 ; il aurait été trouvé comme terme intermédiaire dans la dissociation.

On ne peut dire que ce corps n'existe qu'à froid puisque l'action du brome sur l'or est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur.

2° La répétition des expériences de Lengfeld (p. 24) ne nous a pas donné de composé défini correspondant à cette formule. L'auteur insiste sur la nécessité d'opérer sur de l'or et du brome secs. Notre manière d'opérer est beaucoup plus propre à réaliser ces conditions, puisque nous chauffons les deux corps en tube scellé, tandis que M. Lengfeld opère par traitements et pulvérisations successives, qui se font nécessairement à l'air.

3° Nous avons fait dans l'historique (p. 21) la critique des expériences thermochimiques de Petersen.

Nous concluons à l'inexistence du composé Au^2Br^4 .

2. — *Examen des courbes de dissociation.* — La dissociation des deux bromures d'or n'avait pas été étudiée. Si nous représentons les pressions p de dissociation en fonction des températures t , les chiffres que nous avons publiés suffisent pour établir dans quelle région du plan se trouvent les courbes représentatives.

Cependant, il importe de signaler les erreurs possibles sur les résultats:

1° Il est difficile de maintenir exactement la branche froide contenant le brome à température invariable; les écarts maxima observés furent de un degré. Il en résulte une incertitude de 8 mm à 20° pour la pression du brome dans la branche froide. Cette incertitude atteint 22 mm si la température du brome varie de 50° à 51°.

2° Nous avons dit que les expériences pour chacune des températures t de la branche froide furent répétées plusieurs fois.

La concordance des résultats fut assez satisfaisante. Cependant les diverses températures T correspondant à une même température t peuvent différer de plus de dix degrés, surtout aux bases températures.

La raison en est la suivante: Supposons l'équilibre atteint entre le bromure chaud et le brome froid: il faut dépasser la température d'équilibre pour avoir la distillation; si on fait croître T trop lentement, les phénomènes perdent toute netteté, car au voisinage de l'équilibre la distillation est extrêmement lente.

Il semble, d'après notre seconde série d'expériences, que la pression 66 mm est atteinte par la première dissociation pour $T_1 = 135^\circ$ et ce chiffre est d'accord avec ceux obtenus dans les expériences directes.

Pour la pression 178 mm correspondant à $t = 21^\circ$ dans la branche froide, nous avons trouvé $T_1 = 170^\circ$.

Enfin la pression de 565 mm est atteinte pour $T_1 = 220^\circ$ précédemment déterminé. Malgré la lenteur de nos expériences, nous croyons que la méthode donne des températures T_1 et T_2 trop fortes et par conséquent des pressions de dissociation trop faibles. Mais, quels que soient les chiffres adoptés, ils sont suffisants pour donner une idée de la chaleur de formation du bromure aurique à partir de ses éléments.

Les pressions de dissociation du bromure aurique sont supérieures à celles du chlorure aurique pour des températures égales ; la chaleur de formation du bromure doit donc être plus faible que celle du chlorure.

Appliquons le calcul de M. Matignon aux premiers chiffres publiés en comparant les courbes du chlorure et du bromure.

Pour $p = 178$ mm la température T_A de dissociation du chlorure est 297° , celle T_B du bromure est de 189° , de là :

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{207 + 273}{189 + 273} = 1,038$$

Pour $p = 565$ mm :

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{513}{493} = 1,04$$

dont la température normale de dissociation du bromure aurique doit être :

$$T_B = \frac{525}{1,04} = 504^\circ$$

On en tire pour la chaleur de réaction :

$$Q = 504 \times 0,032 = 16,1 \text{ Cal.}$$

pour une molécule gramme de brome d'où :

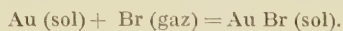


Le chiffre de Thomsen est 8,8 Cal. pour le brome liquide, d'où on déduit 20,5 Cal. pour le brome gazeux.

Le même calcul appliqué aux chiffres de la courbe d'observation directe donne 22,2 Cal. Appliqué à ceux des nouvelles expériences au bloc chauffé électriquement, il donne 23,3 Cal.

De même, la courbe de dissociation du bromure aureux indique dans la région où elle offre le plus de sécurité une chaleur de formation un peu inférieure à celle du chlorure aureux.

On en déduit comme précédemment que la réaction



dégage 8,8 Cal.

Le chiffre déduit des expériences de Thomsen serait de 3,9 Cal.

CHAPITRE III

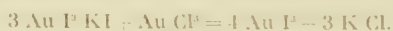
Iodure d'or.

I. — HISTORIQUE

Iodure aurique. — Iodure aureux. — a) L'iodure aurique, Au I^3 , fut signalé par Johnston (¹). Il ajoute graduellement du trichlorure d'or en solution à de l'iodure de potassium ; la liqueur se colore en vert foncé et le précipité d'abord formé se redissout presque entièrement. Lorsqu'une molécule du chlorure d'or a été ajoutée à quatre de l'iodure de potassium, on a, à peu près, la réaction



L'addition ultérieure de trichlorure décolore presque la solution et précipite l'iodure aurique vert foncé.



En même temps, un peu d'iodure aureux est précipité et de l'iode reste en solution.

Le précipité vert est lavé sans se décomposer notablement, mais on ne peut le sécher sans qu'il perde de l'iode ; il se transforme en Au I , puis en or. On ne peut l'analyser.

Le précipité est soluble dans l'acide iodhydrique et les iodures avec décomposition partielle et formation d'iodure aureux. Des cristaux $\text{Au I}^3 \text{ KI}$, presque noirs, furent ainsi préparés et analysés.

Johnston trouve pour 100 parties du composé :

Au	I	KI
26,705	51,02	22,275

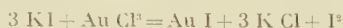
(¹) JOHNSTON, *Phil. Mag.*, t. IX, 1836, p. 266.

Le calcul donne respectivement :

26,43 51,24 22,33

Les cristaux des combinaisons analogues de l'iodure aurique avec les iodures de sodium, baryum, strontium ne furent pas analysés. L'acide iodhydrique donne des cristaux, mais on ne put affirmer s'ils étaient du periodure ou une combinaison de ce dernier avec l'acide.

b) On prépare l'iodure aureux, Au I, par action de l'acide iodhydrique dissous sur Au^3O^3 (Pelletier), ⁽¹⁾, ou bien on précipite des solutions neutres de trichlorure d'or par addition de KI, HI ou Fe I^2 dissous. La réaction serait, par exemple :



Ces réactifs doivent être ajoutés lentement et sans excès sinon une partie du précipité se redissout en donnant une liqueur brune.

Le précipité est lavé, décanté, débarrassé de l'iode en excès, par chauffage à 35° (Fordos ⁽²⁾, Nicklès ⁽³⁾, Pelletier, Thomsen ⁽⁴⁾, F. W. Schmidt ⁽⁵⁾).

Si on chauffe le chlorure d'or avec l'iodure de potassium en excès, on obtient un mélange de Au I et Au (Johnston).

Meillet ⁽⁶⁾ prend comme précipitant l'iodure d'ammonium et lave le produit à l'éther.

Johnston emploie encore l'iodure de potassium en solution sur le chlorure aureux.

Gramp ⁽⁷⁾ fait agir l'iode sur le chlorure aurique.

Schottländer ⁽⁸⁾ ajoute avec précaution de l'acide sulfureux à une solution de $\text{Au Br}^4\text{K}$ jusqu'à décoloration, puis il verse rapidement une dissolution d'iodure de potassium. L'iodure aureux précipite.

Pelletier enfin fait réagir sur l'or en poudre un mélange des acides iodhydrique et azotique.

C'est Nicklès qui, le premier, essaya l'action directe de l'iode sur l'or. Il emprisonne dans un tube de l'iode, de l'or battu et de l'eau. A 50° l'or passe en solution. La réaction est plus lente si on remplace l'or par de l'éther.

Le liquide filtré, évaporé au bain de sable, laisse un résidu d'or.

(1) PELLETIER, *Ann. Ch. et Ph.*, (2), t. XV, 1820, pp. 3 et 113.

(2) FORDOS, *J. Pharm.*, (2), t. XXVII, 1841, p. 653.

(3) NICKLÈS, *Ann. Ch. et Ph.*, (4.), t. X, 1867, p. 318.

(4) THOMSEN, *J. Prakt. Chem.*, (2), t. XIII, 1876, p. 337.

(5) F. W. SCHMIDT, *Chem. Zeit.*, 1896, p. 483.

(6) MEILLET, *J. Pharm.*, (2), t. XXVII, 1841, p. 665.

(7) GRAMP, *Berichte*, t. VII, 1874, p. 1723.

(8) SCHOTTLÄNDER, *Ann. Chem.*, t. CCXVII, p. 312.

Remarquons que ce savant ne spécifie pas à quel état l'or se trouve dans ces réactions.

Fordos étudie l'action sur Au I de divers réactifs usuels. La chaleur le décompose lentement à 50°; rapidement à 120°. Le chlore et le brome donnent Au Cl³, Au Br³.

Le fer déplace l'or.

L'acide iodhydrique décompose Au I. Les deux tiers de l'or sont mis à nu, le reste passe dans la liqueur sans doute à l'état de Au I³ III.

L'iodure de potassium agit de même.

L'éther sulfurique le décompose, l'alcool aussi, mais plus lentement.

W. Winter (1) entreprend de rechercher si on obtient vraiment une réaction différente en ajoutant le chlorure d'or à l'iodure de potassium, ou inversement.

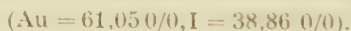
E. Spiegel (2) fait les mêmes recherches et arrive à des conclusions fort nettes. Partant de liqueur titrées pures de chlorure aurique et d'iodure de potassium, il ajoute une molécule de chlorure aurique à une molécule d'iodure de potassium; la liqueur donne un trouble vert foncé; en la laissant reposer, le précipité se sépare en deux couches, l'une d'iode, l'autre d'iodure aureux. En ajoutant de l'eau, l'iode se dissout, l'iodure aureux formé qui est stable dans la liqueur est lavé, rapidement séché et analysé. C'est de l'iodure aureux pur (Au = 60,85 0/0, I = 39,04 0/0 au lieu de 60,80 et 39,20).

Si la réaction de Johnston (p. 32) Au Cl³ + 4 K I = 3 K Cl + Au I³ K était exacte, 4 molécules d'iodure décomposeraient 1 molécule de chlorure d'or. Or, il fallut 12 molécules pour la dissolution complète. Pour des quantités plus faibles d'iodure, il y a précipité d'iodure aureux.

Enfin, si à la solution obtenue par un mélange de K I et Au I³, on ajoute du chlorure d'or, ce qui, d'après Johnston, donnerait :



on obtient en réalité un précipité d'iodure aureux



Il résulte de ce travail que, quel que soit l'ordre dans lequel on ajoute les liqueurs, on a :



Le composé Au I³ n'a donc jamais été préparé d'une façon certaine.

(1) W. WINTER, *Dissert., Bern*, 1895.

(2) E. SPIEGEL, *Dissert., Bern*, 1896.

II. — PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DE L'IODURE AUREUX

1. *Action de l'iode sur l'or.* — Nous avons entrepris le premier d'étudier l'action directe de l'iode sur l'or.

Nous espérons préparer l'iodure aurique qui n'est pas connu, d'après ce que nous venons d'exposer, mais nous n'avons eu que le terme inférieur Au I.

L'iode partage avec les autres halogènes la propriété d'attaquer facilement les éléments à température assez basse. Même à l'air libre, si on fait fondre rapidement de l'iode en présence d'or précipité celui-ci se recouvre d'une couche verte d'iodure. Nous avons étudié cette réaction entre la température ordinaire et 200°, avec de l'iode pur préparé d'après Stass et de l'or pur précipité du chlorure par l'acide sulfureux. Les deux éléments sont séchés soigneusement ainsi que les tubes dans lesquels on opère.

A la *température ordinaire*, à sec, l'action de l'iode sur l'or et la réaction inverse sont pratiquement nulles, même après de longs mois. « Le temps seul, dit Fordos, paraît susceptible de détruire la combinaison d'iode et d'or ». Nous avons constaté que la dissociation de l'iodure sec est nulle. Nous avons placé dans un tube vide d'air de l'iodure d'or Au I et de la potasse séparés par un peu d'amiante. L'iodure reste pratiquement inaltéré, ainsi que la potasse. Dans des tubes témoins, contenant l'iode pur et la potasse placés dans des conditions identiques, la potasse absorbe l'iode.

Dès la température de 50°, l'attaque a lieu, la vapeur d'iode transforme l'or en iodure vert amorphe Au I. L'iode et l'or étaient placés dans un tube vide d'air et séparés par de l'amiante. La transformation en iodure est complète au bout de quelques semaines et en présence d'un excès d'iode.

Inversement, un tube vide d'air et contenant de l'iodure pur Au I est plongé à moitié seulement dans un bain à 50°; l'iodure se dissocie lentement, de l'iode se sublime dans les parties froides et la partie chauffée contient en dernier lieu de l'or. Si on plonge ensuite le tube entier dans le bain, de l'iodure se reforme; mais il reste toujours de l'iode libre qu'on parte du composé Au I ou de mélange $\text{Au} + \text{I}$ dans les proportions théoriques.

La réaction $\text{Au} + \text{I} \rightleftharpoons \text{Au I}$ est donc réversible à 50°.

Les mêmes phénomènes se produisent à des températures supérieures, mais les transformations sont plus rapides. A 100°, la formation de l'iodure exige quelques heures.

A partir de la température de *fusion* de l'iode, on obtient, non plus l'iodure amorphe, mais l'iodure *cristallisé* en belles lamelles jaune citron à éclat micacé.

Mais, si on chauffe trop, l'iodure aureux n'existe plus, même en présence d'iode en excès. Un tube contenant de l'iodure et de l'iode en excès, chauffé à 190° est brusquement refroidi: il contient de l'or métallique à peine altéré à la surface. Il en est de même aux températures supérieures à 190°.

2. — *Séparation et analyse de l'iodure d'or.* — L'iodure est obtenu par action de l'iode *en excès* sur l'or. Il faut séparer le composé. Nous avons essayé d'abord un grand nombre de solvants organiques de l'iode: l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone, la benzine. A l'air, ces corps enlèvent peu à peu tout l'iode et ils laissent tous comme résidu final l'or métallique.

Nous avons reconnu (§ 3, p. 37) que la décomposition de l'iodure en présence d'air humide est rapide, même à température ordinaire, aussi avons-nous essayé les mêmes dissolvants à l'état sec, à basse température. L'éther, par exemple, est distillé et conservé sur du sodium en filaments, manipulé dans un tube fermé en λ ; l'une des branches du tube contient du sodium et de l'éther; l'autre, l'iodure aureux sec; la vapeur d'éther attaque l'iodure, quant au liquide absolument sec, il décompose totalement l'iodure en 36 heures, et une trace d'or passe en solution. On ne peut attribuer cette action à l'humidité. Toutefois, la décomposition par des corps secs à l'abri de l'air est beaucoup plus faible qu'à l'air. Le sulfure de carbone sec distillé sur du mercure, puis sur du sodium, manipulé dans un tube en λ a une action *chimique* nulle sur l'iodure et permet d'en séparer l'iode. On distille le liquide sur l'iodure, puis on le verse dans l'autre branche; on répète un grand nombre de fois. Mais ce procédé est très lent et la marche de la purification difficile à suivre. En répétant indéfiniment les opérations, on aurait de l'or, car les recherches ultérieures montrent qu'il y a dissociation de l'iodure, très lente il est vrai, dès la température ordinaire. La séparation approchée n'est possible que par suite des vitesses différentes de solubilité de l'iode pur et de l'iode dissocié.

Nous verrons plus tard la raison de ces difficultés qui tient à ce que la pression maxima de l'iode et la pression de dissociation de l'iodure sont très voisines.

Nous préférons séparer l'iodure du métalloïde en excès par *action de la chaleur*. Le mélange est placé dans une capsule séchée, à large bord plat, sans bec et recouverte exactement d'une glace. En chauffant à 30°, l'iode se sublime sur la glace et l'iodure reste dans la capsule. Il faut éviter de dépasser cette température et préserver la capsule de l'humidité.

Un très grand nombre d'analyses ont montré que nous obtenons ainsi l'*iodure aureux pratiquement pur*.

	Trouvé	Calculé pour Au I
Au 0/0.....	60,77 à 60,87	60,83.

3. — *Action de l'iode sur l'or en présence d'eau.* — Nous avons dit que Nicklès enfermant dans un tube de l'or battu, de l'iode et de l'eau, voit à 50° l'or disparaître.

Nous avons repris cette expérience en remplaçant l'or battu par le métal précipité. Nous avons constaté que l'or se transforme en iodure cristallisé Au I comme par l'action des éléments secs. En même temps, il est vrai, de l'or passe en solution, mais en proportion infime.

Avec un excès d'iode, on peut transformer tout l'iode en iodure Au I, mais si on met les proportions théoriques Au + I avec de l'eau, il reste de l'or inaltéré. La présence d'un excès d'eau limite la combinaison Au + I ou la retarde si l'or est en excès.

Inversement, l'iodure d'or se décompose en présence d'eau, d'autant plus rapidement que le départ d'iode est plus facile. Sous une cloche contenant un vase plein d'eau et au-dessus de l'iodure dans un verre de montre, ce corps est décomposé en douze heures. Il faut quinze jours si l'iodure est dans un tube à essai ouvert. Dans un tube fermé, l'iodure d'or se conserve indéfiniment au sein de l'eau.

L'air humide agit comme l'eau ; de l'iodure d'or se décompose assez rapidement dans un courant d'air humide ; 0,2 gr. d'iodure ont perdu 0,01 gr. d'iode en six heures.

Pour vérifier qu'il s'agit bien d'une action de l'eau, nous avons fait passer pendant trente heures de l'air rigoureusement sec, sur la même quantité d'iodure, la perte a été seulement de 0,0003 gr.

L'ensemble des observations sur les produits secs et humides démontre que :

1° L'iode transforme l'or en iodure aureux Au I en présence d'eau ou non ; la réaction directe est toujours limitée par la réaction inverse, mais la présence d'iode en excès permet d'obtenir l'iodure pur.

A la température ordinaire la réaction de l'or sur l'iode sec ou la décomposition de l'iodure sont presque nulles. Cette décomposition est activée par l'eau qui joue le rôle de catalyseur.

Ce rôle de l'eau pourrait s'expliquer par les réactions suivantes :

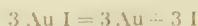
L'eau agirait sur l'iodure aureux comme sur le chlorure Au Cl ou le bromure Au Br et donnerait la réaction :



Nous n'avons pu prouver par des analyses l'existence de ce composé en solution à cause des proportions extrêmement faibles qui en existeraient; elle est cependant possible d'après l'action de l'iodure de potassium (§ 4, p. 38) et d'après la coloration foncée de la solution caractéristique de l'ion Au^{1+} . La solution Au I^3 serait décomposée par un excès d'eau d'après la réaction:



Finalement, si l'iode peut s'échapper, on a :



tandis que la même réaction est limitée si l'expérience est faite en vase clos.

4. — *Propriétés de l'iodure aureux.* — En dehors des propriétés déjà connues de ce corps, nous en avons étudié quelques nouvelles.

Densité. — La densité fut prise par la méthode du flacon, le liquide était le sulfure de carbone pur et sec qui dans le temps d'une expérience altère à peine l'iodure. On trouva: $D = 8,5$.

Point de fusion. — L'iodure aureux en tube scellé est entièrement dissocié avant de fondre.

Action de l'iodure de potassium. — On ajoute de l'iodure de potassium dissous dans très peu d'eau à de l'iodure aureux en poudre en excès. L'iodure est partiellement décomposé, il se forme un liquide brun foncé. Cette liqueur décantée, placée sur un verre de montre sous une cloche, en présence de potasse, abandonne de beaux cristaux noirs partiellement décomposés par l'eau. Ces cristaux sont identiques à l'iodaurate de potassium $\text{Au I}^4\text{K}$ découvert par Johnston (*loc. cit.*) en faisant réagir l'iodure de potassium sur le chlorure aurique ou sur ce qu'il croyait être de l'iodure aurique solide.

Nous avons analysé les cristaux en les chauffant; ils perdent de l'iode et laissent de l'or et de l'iodure de potassium que l'on dose séparément. Ils répondent à la formule $\text{Au I. I}^2. \text{KI}$, en contenant cependant un très léger excès d'or libre qui leur communique une teinte mordorée.

La réaction qui leur a donné naissance est :



Action de l'acide iodhydrique gazeux. — L'acide iodhydrique fut préparé par action de l'iode sur l'eau et le phosphore, débarrassé de l'iode par le phosphore rouge, séché sur l'acide métaphosphorique et l'iodure de calcium.

Le tube à réaction est lui-même suivi d'un sécheur à iodure de calcium.

L'iodure aureux vert noircit dans le courant de gaz iodhydrique avec une augmentation de poids inappréciable. Le corps noir est de l'iodure altéré superficiellement; un courant d'air sec, un séjour dans le vide en présence de potasse, l'action de l'eau, le retransforment en iodure qui a seulement perdu un peu d'iode.

Action de l'acide iodhydrique liquide. — L'acide préparé comme précédemment est liquéfié sur de l'iodure sec, grâce à un mélange de neige carbonique et d'acétone. A sa température de liquéfaction, l'acide iodhydrique n'agit pas sur l'iodure d'or. Mais si on scelle le tube et si on le laisse revenir à la température ordinaire, l'acide iodhydrique se colore en violet en dissolvant de l'iode.

L'expérience fut faite dans un tube droit chauffé à 80°. L'acide prend tout l'iode et l'iodure est transformé en or métallique. Si on refroidit ce tube dans la neige carbonique, un peu d'iodure se reforme.

Nous avons fait aussi l'expérience dans un tube coudé, l'acide qui avait dissous de l'iode par contact avec l'iodure dans la branche gauche, par exemple, était décanté dans la branche droite puis distillé dans la branche gauche. Il prenait peu à peu tout l'iode de l'iodure, mais nous n'avons jamais observé de combinaisons de l'acide et de l'iodure.

En résumé, à des températures voisines de celle de la liquéfaction de l'acide iodhydrique, il y a partage de l'iode entre l'or et l'acide iodhydrique. A mesure que la température s'élève, l'acide prend de plus en plus d'iode. A 15°, au bout de quelques jours, l'acide a pris tout l'iode. A 80°, quelques heures suffisent.

Action de l'acide iodhydrique dissous. — Cette réaction fut étudiée par Fordos. En versant une solution d'acide iodhydrique sur de l'iodure d'or, nous avons obtenu une liqueur brune très foncée et l'iodure laisse un résidu d'or métallique. Par évaporation, en présence d'iodure de calcium, cette liqueur abandonne de longues aiguilles noires analogues à l'iodarate $\text{Au I}^4 \text{K}$.

L'analyse de ces aiguilles n'a pu être faite à cause de leur instabilité; elles abandonnent de l'iodure Au I dont les cristaux verts sont assemblés en gardant la forme générale des aiguilles noires précédentes. Il est vraisemblable, comme le supposaient Fordos et Johnston, que le composé formé est $\text{Au I}^3 \text{HI}$, car nous avons constaté que $1/3$ de l'or environ passe en solution. La réaction serait :



Action du gaz chlorhydrique. — Un courant de gaz chlorhydrique sec passe pendant deux heures sur de l'iodure aureux, et ne l'altère pas à froid.

Acide fluorhydrique. — L'acide fluorhydrique anhydride ou dissous n'attaque pas l'iodure d'or à température ordinaire.

Fluor. — Nous avons fait passer du fluor sur de l'iodure d'or dans un tube de verre. Il n'y a pas d'action à froid ; en chauffant légèrement, la réaction est très vive, il se forme du fluorure d'iode liquide qui attaque le verre et empêche les observations ultérieures.

Actions de l'anhydride et de l'acide sulfureux. — SO_2 gazeux sec passant sur l'iodure d'or à température ordinaire le laisse inaltéré.

L'anhydride *liquéfié* sur de l'iodure dissout les traces d'iode libre que ce corps contient ou abandonne et se colore en rose pâle. L'expérience fut faite comme pour l'acide iodhydrique liquide, dans des tubes droits et des tubes coudés. L'iodure fut analysé après quelques jours de contact avec SO_2 , il était resté inaltéré.

L'acide sulfureux en solution réduit rapidement l'iodure d'or. Il se forme de l'acide iodhydrique, de l'acide sulfurique et il reste de l'or. Cette réaction fut utilisée dans les analyses fermées de l'iodure.

Action de l'hydrogène sulfuré. — L'hydrogène sulfuré gazeux à température ordinaire a une action purement réductrice et laisse de l'or.

Action de l'ammoniac. — La réaction intéressante sera étudiée dans un autre chapitre (Chap. V).

5. — *Essai de préparation de l'iodure aurique.* — Nous avons fait passer du gaz iodhydrique sec sur des cristaux de bromure aurique AuBr_3 . Il se forme à la surface du bromure, une croûte noire nettement distincte du bromure, mais l'altération est peu profonde et le changement de poids insignifiant. Ce corps ressemble à celui que nous avait donné le gaz iodhydrique sur l'iodure aureux. En effet, un courant d'air sec, un séjour dans le vide en présence de potasse, l'action de l'eau, transforment ce corps noir en iodure aureux AuI .

6. — *Discussion.* — *Nombre des iodures d'or.* — Il résulte des recherches exposées qu'à température ordinaire, sans eau, la réaction $\text{AuI} \rightleftharpoons \text{Au} + \text{I}$ se produit dans les deux sens avec des vitesses trop faibles pour être mesurées. Entre 50° et la température de fusion de l'iode, ce corps pur et sec se combine à l'or pour donner de l'iodure aureux AuI amorphe. A partir de la température de fusion de l'iode, on obtient de l'iodure aureux cristallisé. La réaction directe est toujours limitée par la décomposition inverse de l'iodure ; mais la présence d'iode en excès permet

d'obtenir l'iodure pur. La meilleure séparation de l'iodure et de l'iode en excès consiste à chauffer le mélange à 30°, la plupart des dissolvants de l'iode même anhydres, et à zéro décomposant l'iodure et servant de catalyseurs à sa simple dissociation. Le sulfure de carbone seul convient assez bien dans ces conditions.

En présence d'eau, en vase clos, l'iode donne avec l'or le même iodure aureux ; la réaction est aussi limitée et dès la température ordinaire, si l'iode peut s'échapper, la décomposition de l'iodure par l'eau ou l'air humide est totale et assez rapide, même à froid.

Nous retrouvons une propriété assez générale de l'iode de donner directement des composés moins riches que ne le font le chlore ou le brome, puisque ces deux corps nous ont donné AuCl^3 et AuBr^3 .

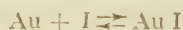
Le corps Au I^3 généralement décrit, n'a jusqu'ici jamais été préparé. Ce qu'on décrit sous ce nom est un mélange d'iodure Au I et d'iode. La seule raison d'admettre l'existence de ce corps est l'existence des composés analogues à $\text{Au I}^4\text{K}$, considérés comme étant $\text{Au I}^3, \text{K I}$. Mais, F. H. Campbell (*loc. cit.*, p. 68) admet comme Jakovkin ⁽¹⁾ et Abegg ⁽²⁾ que l'or est monovalent dans le complexe et l'on attribue avec autant de sûreté à ce corps la formule Au I, K I^3 .

(¹) JAKOVKIN, *Zeit. f. phys. Chem.*, t. XX, p. 19.

(²) ABBEGG, *Zeit., f. Elektrochem.*, t. XIII, 1907, p. 440.

CHAPITRE IV

Étude de l'équilibre.



I. — HISTORIQUE ET GÉNÉRALITÉS

A la suite de mes travaux précédents, F. H. Campbell ⁽¹⁾ étudia l'équilibre $\text{Au} + \text{I} \rightleftharpoons \text{Au I}$. A cet effet, il dissout l'iode dans le tétrachlorure de carbone et agite à 25° pendant plusieurs jours avec de l'or finement divisé. L'iode inutilisé est dosé par volumétrie.

D'autre part, il agite, à la même température, avec CCl_4 , de l'iodure Au I , préparé par action de l'iodure de potassium sur le chlorure aurique.

A 25°, la réaction $\text{Au} + \text{I} \rightleftharpoons \text{Au I}$ se ferait mieux dans le sens de la formation de l'iodure. Dans l'agitation de l'iodure avec l'or, si la concentration de l'iode est inférieure à 0,1088 molécules-grammes par litre, l'or n'est pas attaqué; il l'est, au contraire, si l'on ajoute de l'iode.

La mesure quantitative de l'équilibre faite des deux côtés donna le même résultat. A 25°, la solution d'iode à 0,1088 molécules par litre est en équilibre avec le système $\text{Au} + \text{I}$.

Or, à 25°, une solution concentrée d'iode dans le tétrachlorure en contient 0,1156 molécules par litre. Donc la pression de l'iode en équilibre avec Au I et I est $\frac{0,1088}{0,1156} = 0,943$ de la pression de l'iode pur.

Ce degré de saturation doit être atteint pour que l'iode attaque l'or. Nous désignerons par f le rapport de ces deux pressions.

(1) CAMPBELL, *Chem. News.*, t. XCVI, 1907, p. 15.

Nous avons été surpris de la teneur élevée : 0,943. D'après ce chiffre, la température critique pour laquelle la pression maxima de l'iode égale la pression de dissociation de l'iodure devrait être voisine de la température ambiante. Or, nous avons préparé l'iodure à la température de fusion de l'iode ; ceci nous a amené à faire les expériences suivantes :

1° Recherche directe de la température d'inversion ;

2° Solubilité de l'iode dans divers réactifs : eau, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, benzine à 15° et 33°, et recherches de la concentration d'iode correspondant à l'équilibre $\text{Au} + \text{I}$ dans ces divers solvants aux mêmes températures ;

3° Recherches thermochimiques en vue d'appliquer le théorème de Nernst.

II. — RECHERCHE DIRECTE DE LA TEMPÉRATURE D'INVERSION

1. — *Premier dispositif.* — Un tube de verre (T) (fig. 5) est traversé au fond par deux fils de platine recourbés en forme de crochets ; un fil d'or AB est posé sur les crochets de platine par deux boucles. Ce tube est rempli d'iode, puis scellé et plongé dans un bain d'huile.

Deux accumulateurs, dont la force électromotrice est 4 volts, donnent un courant qui traverse le fil d'or placé en série avec une résistance (R) de 500 ohms.

Les extrémités du fil AB sont mises en communication avec les bornes d'un galvanomètre résistant, fonctionnant comme volt-mètre ; ce galvanomètre fait partie d'un galvanomètre double Le Châtelier et Broniewski, et les résistances du fil se traduisent par des déviations *verticales* du spot.

On pouvait, d'ailleurs, par un commutateur, mettre aussi les fils CD en communication avec un millivoltmètre à résistance

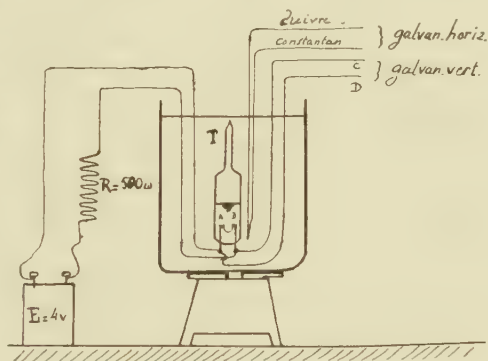


Fig. 5.

variable ; cet appareil donnait des indications sur la résistance AB lorsque le spot du galvanomètre double était hors du champ.

D'autre part, la température est prise par un couple cuivre-constantan, préalablement gradué. Les extrémités de ce couple communiquent avec l'autre équipage du galvanomètre double. Les températures se traduisent par des déviations *horizontales* du spot. La soudure froide était protégée du rayonnement de l'appareil par une enveloppe d'amiante.

On avait aussi plongé dans le bain d'huile un thermomètre qui contrôlait les indications du couple.

2. — *Marche d'une expérience.* — On élève lentement la température du bain d'huile ; la résistance du système AB est d'abord très faible.

Elle augmente rapidement dès que l'or est attaqué par l'iode, car c'est ici surtout la résistance au contact qui intervient. La résistance passe par un maximum, puis lorsque la température continue à s'élever, la résistance diminue, parce que l'iodure est détruit.

On fit aussi des expériences en températures décroissantes ; on observe ainsi la température pour laquelle l'iode reparaît, ce qui est marqué par l'augmentation de la résistance.

Les températures observées de ces deux façons furent en général différentes d'une dizaine de degrés au maximum.

La température d'inversion mesurée en température croissante est sans doute un peu trop forte, et celle observée en température décroissante un peu faible, parce que les phénomènes sont loin d'être instantanés, dans le voisinage de l'équilibre. Cependant, en prenant la moyenne des deux nombres, nous sommes assurés d'avoir la température véritable, à deux ou trois degrés près.

Nous avons trouvé, pour la température d'inversion cherchée :

$$T = \frac{180 + 170}{2} = 175^{\circ}$$

3. — *Second dispositif.* — Nous avons augmenté la sensibilité du dispositif par les modifications suivantes :

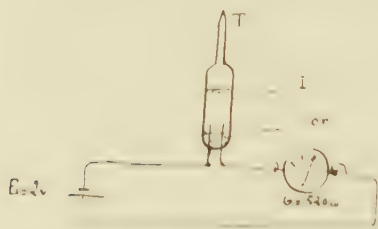


Fig. 6.

Le tube à expériences (T) (fig. 6) est traversé par deux fils de platine qui plongent dans de l'or en poudre fine, situé au-dessous d'une couche d'iode. La résistance ainsi obtenue est placée en série avec un accumulateur de force électromotrice de $E = 2$ volts et un galvanomètre (G) dont la résistance est 520 ohms.

Les températures sont mesurées comme précédemment.

Lorsque l'iodure se forme, la résistance de la poudre augmente très brusquement et l'intensité du courant diminue.

La résistance de la poudre d'or mesurée avant l'attaque et après quelques petits chocs donnés au tube était de 27 ohms. Elle atteignait à froid 20.000 ohms lorsque les grains d'or étaient recouverts d'iodure.

Voici deux exemples d'expériences effectuées, la première en températures croissantes, la seconde en températures décroissantes.

Températures croissantes				
Temps en minutes	Température en degrés	Déviation du galvanomètre	Observations	
0	25	79	R. augmente	
15	41	79		
30	95	70		
40	115	33		
45	124	30		
60	140	27		
75	155	24		
90	172	19	R diminue brusquement	
105	178	20		
120	180	20		
135	181	50		
150	180	50		
Températures décroissantes				
0	190	47		R augmente brusquement
5	184	47		
7	176	49		
9	173	51		
11	170	20		

Les observations précédentes se rapportent à un tube neuf. Lorsque le tube avait servi, la résistance de début était grande par suite de l'iodure qu'il contenait; on pouvait cependant observer parfaitement: 1° en température croissante, la diminution de résistance lorsque l'iodure se décomposait; 2° en température décroissante, une augmentation brusque de résistance au moment où l'iodure se formait.

Cinq séries d'expériences doubles furent absolument concordantes et nous donnèrent, pour la température d'inversion cherchée :

$$T = \frac{180 + 170}{2} = 175^{\circ}$$

4. — *Troisième dispositif.* — Nous reprîmes le dispositif 1, mais au lieu de poser un fil sur les crochets de platine A et B, nous soudâmes une lame d'or mince et de grande surface à ces deux fils.

Les fils traversaient la paroi supérieure du tube à expérience et la lame, à l'exception des soudures, plongeait dans le bain d'iode.

Ce procédé ne donnait pas, comme les précédents, la résistance au contact, mais bien la variation de résistance de la lame, par suite de la formation d'iodure.

Ce mode opératoire manque de sensibilité, car la couche d'iodure est toute superficielle et la résistance de la lame varie au plus de 1/10 de sa valeur déjà très faible.

III. — ÉQUILIBRE $\text{Au} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{AuI}$ EN PRÉSENCE DE DIVERS SOLVANTS

1. — *Méthode et mode opératoire.* — Nous avons répété les expériences de Campbell; cet expérimentateur avait opéré seulement

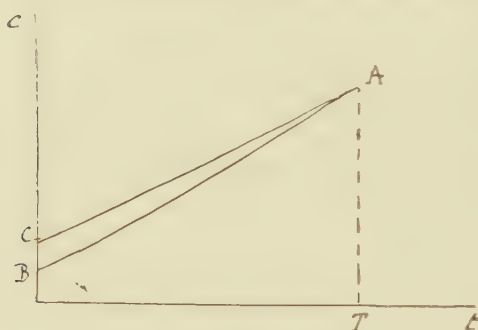


Fig. 7.

sur le tétrachlorure de carbone. Nous avons utilisé l'eau, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone, la benzine. De plus, nous avons opéré à plusieurs températures.

De la sorte, nous avons deux courbes (fig. 7). La première CA représente la solubilité de l'iode dans le liquide choisi; la seconde BA repré-

sente la solubilité de l'iode dans le même liquide en présence d'or, ou le poids d'iode que dissolvent 100 grammes du liquide mis en présence d'iodure d'or en excès.

Ces deux courbes doivent se rencontrer au point de transformation A, correspondant à une température T. Nous espérons trouver ainsi une valeur de la température T précédemment déterminée directement.

Disons de suite que nos expériences ne nous ont pas permis cette déduction; en effet, les points tels que B et C correspondant à une même température t sont voisins, dès la température ordinaire, et, si la fraction f de dissociation est un peu inférieure à celle trouvée par Campbell, elle est trop grande pour permettre la détermination visée. Nous publions cependant nos résultats qui, d'une part, appor-

tent une contribution à l'étude de la solubilité de l'iode pur dans divers réactifs et qui, d'autre part, font ressortir le caractère peu stable de la combinaison Au I.

Les dispositifs expérimentaux employés furent divers :

L'iode, d'une part, l'iodure, aureux d'autre part, sont laissés longtemps en présence du dissolvant à température constante.

Pour les températures de 15° environ, les appareils furent placés dans une cave. Pour les températures plus élevées, nous employâmes une grande lessiveuse chauffée au gaz et dont la température était maintenue constante à 0,1 degré près, grâce à un régulateur de température à toluène décrit par M. Barre (¹).

Nous reconnûmes bientôt la nécessité d'agiter les liqueurs, surtout dans le cas de l'iodure; les équilibres mettent des semaines ou des mois à s'établir, même avec agitation et, dans le voisinage de l'équilibre, les variations de concentration sont d'une lenteur qui rend l'étude très malaisée.

Lorsque le dissolvant est l'eau à température ordinaire, elle est placée dans un flacon bouché à l'émeri contenant des billes de verre et le solide. Le flacon est placé dans un tambour tournant et l'agitation est excellente.

Mais pour avoir un meilleur isolement thermique du liquide, nous avons employé aussi un agitateur tournant dans le liquide, grâce à un petit moteur électrique. Le flacon à expérience est immergé dans une grande masse d'eau et préservé encore par une épaisse boîte feutrée (fig. 8 I).

Enfin, lorsque l'étude est faite à chaud, il faut éviter l'évaporation du liquide tout en agitant. Le dispositif (II) nous servit à cet effet. Une couche de liquide sépare l'air extérieur de l'atmosphère du flacon.

Dans toutes ces expériences, l'iode libre dans le solvant est dosé volumétriquement par l'hyposulfite de sodium. Dans le cas de l'eau, nous avons d'abord versé de l'eau iodée dans 5 cm³ d'hyposulfite centinormal additionné d'amidon jusqu'à coloration.

Plus souvent, on prélève dans le flacon une quantité déterminée de la solution et on y dose l'iode en y versant l'hyposulfite mis dans la burette. Le mode inverse n'est pas possible, car les solvants employés dissolvent aussi la graisse des robinets.

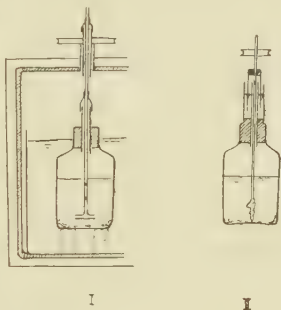


Fig. 8.

(¹) BARRE, *Thèse*, E. Larose, édit., Paris, 1910.

La coloration vive des solutions iodées permet d'apprécier avec précision le moment où l'iode a entièrement disparu. Pour plus de sûreté, nous avons, vers la fin du dosage, ajouté de l'empois d'amidon à la solution; celui-ci, placé dans un flacon bouché à l'émeri, est fortement agité après chaque addition d'hyposulfite. Dans les premières expériences, nous primes un volume déterminé de la solution iodée avec une burette, plus tard nous avons opéré ainsi:

Le flacon à étudier est laissé dans le bain; pour en sortir le liquide, on y adapte un bouchon à deux trous; par l'un passe un petit tube coudé, par l'autre, un siphon dont la branche ascendante porte une boule bourrée d'amianté et qui est préalablement porté à la température du bain. On souffle par le premier tube et la liqueur est recueillie très rapidement dans un vase taré sans qu'elle ait eu le temps de s'appauvrir en iode par refroidissement ou de s'enrichir par évaporation du solvant. De plus, le liquide était ainsi filtré, ce qui évitait l'entraînement d'iode solide. Cette méthode donne le poids de l'iode dissous dans 100 grammes de la solution.

2. — *Expériences sur l'eau.* — 1° *Iode.* — La solubilité de l'iode dans l'eau fut déterminée entre 11° et 30°. Citons parmi les chiffres trouvés 0,0276 g. I dans 100 grammes d'eau à 15°. Dès 25°, les résultats sont variables à cause de la formation d'acide iodhydrique qui augmente la solubilité.

Nous avons trouvé des chiffres du même ordre par agitation vive d'iode en présence d'eau pendant quelques jours, mais, même à 15°, la solubilité augmente sans cesse par suite de la formation d'acide iodhydrique et passe de 0,0277 à 0,0333 (20 jours et agitation) et 0,0440 (un mois et agitation).

A 17° environ, nous avons trouvé 0,0317 après trois mois.

A 33°,5, 0,0524 après deux mois et demi.

2° *Au I + I.* — Nous avons dit que l'action de l'eau sur l'iodure d'or ne se réduit pas à une simple dissolution puisqu'une trace d'or passe en solution. Nous avons étudié la solubilité de l'iode en excès dans l'eau en présence de l'iodure d'or; les différences trouvées avec les chiffres précédents furent, en général, de l'ordre des variations de la solubilité avec le temps; cependant, à température élevée surtout, la présence d'iodure d'or favorise la dissolution de l'iode.

De l'eau, en présence d'iodure et d'iode, dissout à 20° les $\frac{33}{30}$ en moyenne de l'iode qu'elle prend à ce corps pur, pendant le même temps et dans des conditions identiques.

3° *Au I.* — Enfin, nous avons cherché le poids d'iode dissous par 100 g. d'eau mis en présence d'iodure aureux seul. Les mêmes variations de la solubilité avec le temps se manifestent, il est donc

impossible de mesurer avec précision la fraction de dissociation. Signalons que les équilibres sont encore plus longs à atteindre et que, en tout cas, le poids de l'iode dissous est plus faible qu'avec l'iode pur ou l'iode en présence d'iodure.

En trois mois, à 17°, 100 gr. d'eau prenaient 0,0269 g. d'iode à l'iodure au lieu de 0,0317 trouvé par l'iode pur placé sans cesse dans les mêmes conditions.

Le rapport f de la pression de dissociation de l'iodure à la pression de l'iode à même température serait donc environ :

$$\frac{0.0369}{0.0317} \times \frac{33}{30} = 0,78$$

en tenant compte de l'augmentation de solubilité due à l'iodure.

3. — Expériences sur le tétrachlorure de carbone. — 1° Iode. —

La première série d'expériences fut faite en prélevant 5 cm³ de la solution saturée. Huit expériences très voisines montrent que, à 19°,6 le tétrachlorure contient 0,1814 atome gramme d'iode par litre.

La connaissance des densités montre que ce chiffre correspond à 1,55 g. d'iode dans 100 g. de solution ($t = 19°,6$).

A 33° trois expériences très voisines ont donné 0,2855 atome g. d'iode par litre ou

2,51 g. d'iode dans 100 g. de solution ($t = 33°$).

Les résultats obtenus en pesant la solution donnent :

A 16°	1,46 gr.	d'iode dans 100 gr. de solution.		
A 17°	1,58 gr.	—	—	
A 33°	2,50 gr.	—	.	—
A 33°,7	2,68 gr.	—	.	—

Le second chiffre correspond à six mois de contact; le quatrième à trois mois.

En admettant que la solubilité est fonction linéaire de la température, il résulte de ces chiffres que, à 25°, une solution concentrée d'iode dans le tétrachlorure contient 0,2352 atome gramme d'iode par litre. Campbell trouva 0,2312.

2° Iodure d'or. — Le tétrachlorure prend *très lentement* l'iode de l'iodure d'or. Au bout de six mois à 17°, 100 grammes de solution ne contiennent que 0,842 grammes d'iode; la proportion n'est que 57,4 0/0 de celle prise à l'iode pur.

A 33°, au bout d'un mois, la pression de l'iode pris à l'iodure n'est que 0,80 de celle prise à l'iode pur.

Ces résultats ne nous permettent pas de comprendre comment en cinq jours Campbell arrivait à obtenir $f = 0,943$.

4. — *Expériences sur le sulfure de carbone.* — La solubilité de l'iode dans le sulfure de carbone fut étudiée par Arctowski ⁽¹⁾ entre 0° et 42°. Entre ces limites de température, 100 grammes de sulfure dissolvent de 7,89 g. à 26,7 g. iode.

Nous avons fait quelques mesures à température ordinaire. Nous avons trouvé que 100 grammes de solution contiennent 15,20 d'iode à 21°, chiffre très voisin de celui d'Arctowski.

Dans les mêmes conditions, le sulfure de carbone prend à l'iodure d'or au bout d'un temps très long à peu près 80 0/0 du poids précèdent.

5. — *Expériences sur la benzine.* — 1° *Iode.* — Nous avons tout d'abord étudié la solubilité de l'iode pur sur laquelle il n'existe pas de données :

A 16°	au bout de 7 jours,	50 heures d'agitation	11,70 g. d'iode
A 16°	—	180 — 0 —	11,47 g. —
A 16°	—	10 — 80 —	11,17 g. —
A 16°	—	16 — 130 —	11,54 g. —

Les températures citées sont aussi des moyennes. Il résulte de ces quatre expériences que le chiffre à adopter est

11,47 g. I dans 100 g. solution.

A 33°,4, la température étant restée parfaitement constante, nous avons trouvé comme moyenne de six expériences concordantes :

17,67 g. I dans 100 g. solution.

2° *Iodure d'or.* — Comme avec les réactifs précédents, la benzine même agitée prend très lentement l'iode de l'iodure d'or. Les fractions maxima observées furent à la température ordinaire $18^\circ f = 0,78$. En cinq mois, sans agitation, on n'avait que 0,72. A 33° la fraction f fut un peu plus grande.

Nous fîmes aussi des expériences en sens inverse. On mélange de l'iode et de l'or en proportions correspondant à la formule Au I ; on ajoute de la benzine en quantité suffisante pour dissoudre l'iode; les équilibres sont encore plus longs à atteindre.

A 33°, au bout de 23 jours, avec agitation intermittente, on a : $f = 0,96$.

Enfin, nous avons mis de l'or en présence de benzine saturée d'iode à 33°; le titre *décroît lentement*; au bout de 13 jours avec agitation la fraction $f = 0,96$.

6. — *Dispositif électrique.* — Il est évident d'après toutes ces expériences que la fraction f est toujours voisine de 1. Toute manipulation de la liqueur risque d'en altérer le titre.

(1) ARCTOWSKI, *Comptes rendus*, t. CXXI, 1895, p. 123.

Nous avons introduit dans des tubes de l'or et des solutions d'iode dans la benzine, de concentrations diverses et connues. Nous avons adopté, pour apprécier l'attaque de l'or par l'iode dissous dans la benzine, un dispositif électrique analogue à celui qui nous a servi pour étudier la température d'inversion (p. 43).

Sans ouvrir les tubes, la variation de résistance électrique permet de voir s'il y a attaque ou non.

Nous avons d'abord essayé de placer un fil d'or sur deux fils de platine. La variation de résistance est inappréciable. Par contre (fig. 9), si deux fils de platine plongent dans de la poudre d'or surmontée de benzine iodée, la résistance qu'offre ce système varie beaucoup dès que l'iode attaque ce métal.

Ajoutons que nous avons toujours opéré en présence de quelques décigrammes d'iodure Au I.

Dans ces conditions, la solubilité, extrêmement faible il est vrai, de l'iodure dans la benzine ne peut avoir d'action.

Les résultats d'expériences préliminaires furent les suivants :

1° La benzine saturée d'iode à une température t ($t = 15^\circ$ et $t = 33^\circ,7$) donne de l'iodure d'or à cette même température ;

2° De la benzine contenant 4,67 gr. d'iode dans 100 grammes de solution n'attaque pas, quelle que soit la température ;

3° La solution contenant 10 0/0 de son poids d'iode n'attaque pas à 33° et attaque à $14^\circ,5$;

4° La solution à 16 0/0 attaque à 33° . La différence de potentiel entre les fils de platine passe de 2 mv. à 6 mv. en six jours et la résistance devient infinie en deux semaines. La substance sortie du tube et examinée est de l'iodure d'or cristallisé Au I vert.

5° Un iodure attaqué mis dans la benzine pure possède une résistance qui diminue par suite de sa décomposition partielle ;

6° Un iodure est formé par une solution de concentration donnée à 33° ; on élève la température à 60° , à concentration constante, l'iodure se détruit.

Nous avons construit alors dix tubes dans lesquels nous avons introduit 10 g. de benzine et des poids d'iode de 0,638 g., 0,753 g., etc., calculés de façon à obtenir les solutions renfermant des proportions n d'iode égales respectivement à 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 0/0 de leur poids.

Dans les trois premiers tubes $n = 6, 7$ et 8, il n'y a aucune attaque, même à $14^\circ,5$.

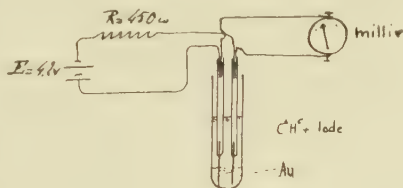


Fig. 9.

La benzine à 9 0/0 attaque à cette température 14°,5 (bain d'eau à température constante).

La benzine à 10 0/0 attaque encore à 18° (température moyenne), mais n'attaque pas à 33°.

Si $n > 10$ l'attaque a lieu à température du laboratoire.

Le tube $n = 16$ est le premier qui attaque fortement à 32°,2, mais pour $n = 15$ il y a un commencement d'attaque, la différence de potentiel entre les fils passe de 2 mv. à 30 mv. en un mois.

Toutes ces expériences peuvent être résumées dans le tableau suivant :

C_1 désigne le poids d'iode contenu dans 100 g. de solution benzénique.

C_2 , le poids de l'iode pris à l'iodure d'or contenu dans 100 g. de solution.

Température	C_1	C_2	$f = \frac{C_2}{C_1}$
14°,5	10,94	8,5	0,777
18°	12,18	9,5	0,780
32°,2	17,24	15	0,870

7. — *Discussion des résultats.* — Il résulte des chiffres trouvés qu'il serait illusoire d'en déduire avec précision la température T d'inversion. En effet, la concentration C_2 n'est pas déterminée à mieux de 0,25 g. par litre et de faibles erreurs sur les chiffres feraient trouver un point de rencontre erroné pour les deux courbes $C_1 = f(t)$ et $C_2 = f(t)$.

Les droites expérimentales $C_1 = f(t)$ et $C_2 = f(t)$, représentées par les équations :

$$\begin{aligned} C_1 &= 0,35593 t + 5,779 \\ C_2 &= 0,36723 t + 3,175 \end{aligned}$$

se rencontrent pour $T = 230^\circ$.

Si on remplace la seconde équation par celle que l'on déduit de la connaissance de la température d'inversion $T = 175^\circ$ et de la donnée $C_2 = 8,5$ pour 14°,5, on a :

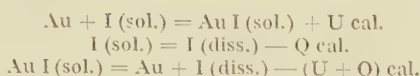
$$C_2 = 0,37115 t + 3,12.$$

On déduit de cette équation que la concentration C_2 à 32°,2 est 15,07.

Une erreur absolue de 0,07 dans la valeur de C_2 suffit à changer la valeur de T de 55°.

8. — *Chaleur de formation de l'iodure d'or.* — La détermination de deux courbes C_1 et C_2 permet en théorie de trouver la chaleur de formation de l'iodure à partir des éléments.

Posons en effet :



Or, pour la solubilité C_1 relative à l'iode, la formule de Clapeyron donne immédiatement :

$$Q = AT^2 \frac{1}{C_1} \frac{dC_1}{dT}$$

La courbe C_2 relative à l'iodure donne de même :

$$(Q + U) = AT^2 \frac{1}{C_2} \frac{dC_2}{dT}$$

d'où :

$$\frac{Q + U}{Q} = \frac{1}{C_2} \frac{dC_2}{dT} : \frac{1}{C_1} \frac{dC_1}{dT}$$

Il est intéressant de remarquer, d'une part, que les concentrations C_1 et C_2 sont voisines, et que, d'autre part, les coefficients angulaires des courbes sont également voisins. Le rapport $\frac{Q + U}{Q}$ sera près de l'unité ; en d'autres termes, la chaleur de formation positive ou négative de l'iodure doit être très faible.

La détermination du point d'inversion a montré que cette chaleur faible est *positive* ; en effet, dans l'équilibre $\text{Au} + \text{I} \rightleftharpoons \text{Au I}$, une élévation de température favorise la décomposition ; c'est donc la décomposition qui absorbe de la chaleur. (Loi du déplacement de l'équilibre de M. Le Chatelier.)

D'autre part, les courbes C_1 et C_2 précédentes donnent :

$$\frac{Q + U}{Q} > 1 \quad \text{d'où} \quad U > 0.$$

Sans attribuer à la valeur absolue trouvée une exactitude que la nature des expériences ne peut pas comporter dans le corps que nous étudions, nous avons cherché l'ordre de grandeur de cette chaleur de formation de l'iodure.

Appliquons la formule précédemment établie aux valeurs de C_1 et C_2 trouvées pour $t = 14^{\circ},5$ et $t' = 32^{\circ},2$; elle donne :

$$\frac{Q + U}{Q} = \frac{1}{8,5} \times 0,36723 : \frac{1}{10,94} \times 0,35593 = 1,328.$$

Nous avons déterminé directement la chaleur de dissolution de l'iode dans la benzine suivant la méthode de Berthelot.

En premier lieu, nous avons cherché la chaleur spécifique de la benzine et trouvé 0,3894, à 27° . Ce chiffre se place rigoureusement

sur la courbe tracée à l'aide des résultats de Regnault ⁽¹⁾ et de de Heen et Deruyts ⁽²⁾.

Puis, dans 418 grammes de benzine, nous avons ajouté 3,676 grammes d'iode; dans ces conditions, la dissolution est rapidement achevée, et de l'abaissement (0°,27) observé, nous avons déduit :

Chaleur de dissolution de 1 g. d'iode = 13,55 cal.

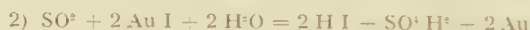
La chaleur Q, pour un atome d'iode, est $13,55 \times 127 = 1.720$ Cal.

Dès lors, la formule $\frac{Q+U}{Q} = 1,328$ donne pour la chaleur de formation de l'iodure un chiffre positif nettement inférieur à une Calorie-kilogramme.

Il n'y a pas à songer à vérifier ce chiffre par des expériences directes. En effet, les réactions :



et



dégageraient pour 1,27 g. d'iode ou 3,24 g. d'iodure d'or des quantités de chaleur qui ne diffèreraient que de 5,64 cal. g.

9. — *Masse moléculaire de l'iode dissous dans la benzine.* — Les recherches précédentes nous ont permis de trouver la masse moléculaire de l'iode dissous dans la benzine.

En effet, si C_1 et C_1' sont les concentrations de l'iode dans la benzine à deux températures T et T', on peut écrire la relation précédente :

$$\frac{d \ln C_1}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

d'où, à la température T_1 ,

$$\ln C_1 = \frac{Q}{RT_1} + K$$

à T_1 :

$$\ln C_1' = \frac{Q}{RT_1'} + K$$

et en soustrayant :

$$(1) \quad \ln C_1' - \ln C_1 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1'} \right)$$

La constante R est donnée par la formule :

$$R = \frac{10^7}{273} \text{ cal.} = 8,31$$

(1) REGNAULT, *Mém. de l'Académie*, t. XXVI, 1862, p. 262.

(2) DE HEEN et DERUYTS, *Bull. de Belgique*, (3), t. XV, 1888, p. 168.

Prenons une masse d'un gaz égale à une molécule gramme, son volume est 22,412 l. à la pression d'une atmosphère, d'où :

$$R = \frac{22,412}{273} = 0,0821 \frac{\text{litre-atmosphère}}{\text{degré}}$$

Mais un litre-atmosphère vaut 10.333 kilogrammètres ou :

$$\frac{10.333}{427} = 24,19 \text{ calories-grammes.}$$

Dès lors

$$R = 0,0821 \times 24,19 = 1,985 \text{ cal./degré.}$$

Remplaçons R par cette valeur dans la formule (1) et remplaçons les logarithmes népériens par les logarithmes ordinaires, la formule donne (il faut multiplier par 2,303) :

$$Q = \frac{4,571 (\log. C'_i - \log. C_i) T_i T_1}{T'_i - T_1}$$

Remplaçons les lettres par les données que nous avons trouvées (p. 50) :

$$C'_i = 17,67 ; C_i = 11,47 ; T'_i = 273 + 33,4 ; T_1 = 273 + 16.$$

Il vient, pour la chaleur moyenne de dissolution de 1 mol. gr. d'iode dans la benzine entre 16° et 33° :

$$Q = 4366 \text{ cal.}$$

Or, nous avons trouvé que la chaleur de dissolution de 1 g. est 13,55 calories. Il en résulte pour la masse moléculaire de l'iode dissous dans la benzine :

$$M = \frac{4366}{13,55} = 322.$$

Gauthier et Charpy ⁽¹⁾ trouvèrent 341 par cryoscopie à température de congélation de la benzine.

IV. — CHALEUR SPÉCIFIQUE DE L'IODURE D'OR.

1. — *Description de l'appareil.* — De l'iodure d'or est préparé par la méthode que nous avons exposée (14,717 g.). On force

(1) GAUTHIER et CHARPY, *Comptes rendus*, t. CX, p. 189.

un peu la température de préparation pour n'avoir pas d'iode libre. L'analyse montre qu'il contenait en réalité 14,016 g. d'iodure, et 0,814 g. d'or, dont on tenait compte dans les calculs. A la fin des expériences, cet iodure fut maintenu longtemps à 35°, pour en chasser l'iode que les expériences auraient pu libérer. L'analyse montra que la masse d'or libre n'a pas varié de 1/200 de sa valeur.

L'iodure est introduit dans un tube de verre effilé aux extrémités, pour éviter les projections de l'eau du calorimètre. Du verre provenant de la même canne est gardé; on en pulvérise une partie que l'on introduit dans une autre, façonnée en tube comme précédemment. Sur ce second tube, on mesure la chaleur spécifique du verre dans les mêmes intervalles de température que celle de l'iodure et dans des conditions identiques.

Nous disposions d'une petite quantité de matière, et avons essayé divers dispositifs :

1° Nous avons employé un petit calorimètre de Berthelot dans l'air ;

2° Le même calorimètre est maintenu dans une enceinte à température constante par circulation d'eau ;

3° Le vase calorimétrique de laiton est placé dans un vase de Dewar et isolé thermiquement de ce dernier, qui est lui-même plongé dans un calorimètre Berthelot ;

4° Nous nous sommes arrêtés au dispositif suivant, qui nous a été suggéré par le mode opératoire de Nernst et Lindemann ⁽¹⁾.

Ces auteurs emploient un vase calorimétrique de Dewar immergé dans un bain à température constante. A l'intérieur, au lieu d'eau se trouve un bloc de cuivre creux, dont la température est prise par des couples. Un *contact thermique parfait entre le cuivre et le verre* est assuré en coulant entre le verre et le cuivre de l'alliage de Wood. Nous avons employé comme vase calorimétrique un récipient de Dewar, contenant directement l'eau à un niveau toujours le même. Ce vase est lui-même plongé dans un vase de laiton contenant de l'eau à un niveau constant. Le vase de laiton est placé dans l'enceinte d'un calorimètre de Berthelot.

L'écart extrême de température entre l'eau intérieure au vase de Dewar et celle qui l'entoure est sensiblement le même dans une série d'expériences.

Dans ces conditions, les corrections calorimétriques prennent une grande régularité. La variation de température du calorimètre, après la fin de l'expérience, est très sensiblement proportionnelle au temps. Cela tient sans doute à ce que le dispositif élimine presque

(1) NERNST et LINDEMANN, *Sitzungsber. Kgl. Preuss. Ak. der Wissen.*, t. XII, 1910, p. 247.

complètement les variations irrégulières dues au rayonnement pour ne laisser subsister que celles tenant à la conductibilité qui sont proportionnelles à l'écart entre les températures extérieure et intérieure, et cet écart atteint rapidement une valeur presque invariable.

2. — *Expériences entre 20° et 100°.* — Le corps est chauffé dans une bonne étuve verticale à point 100, à double circulation de vapeur, le récipient plein d'eau bouillante étant loin de l'étuve. Les opérations sont conduites avec les précautions classiques de Regnault. La température est prise avec un thermomètre divisé en 1/50 de degrés, on apprécie facilement le quart de division. Le tube à iodure suspendu à un fil très fin est rapidement descendu dans le calorimètre glissé sous l'étuve. Un peu de coton de verre au fond du vase de Dewar évite de briser le tube.

La capacité calorifique du calorimètre et de ses accessoires a été mesurée en y introduisant du cuivre dont nous avons pris, d'après Behn ⁽¹⁾, la chaleur spécifique égale à 0,094. L'expérience fut répétée quatre fois avec des masses de métal variant de 15 à 25 g. Par exemple, 22,19 g. de cuivre, passant de 100° à 25°,165, donnent une élévation de température corrigée de 1°,66.

La moyenne des expériences donne, pour capacité calorifique du vase et des accessoires, 9,4 g.

D'autre part, la chaleur spécifique moyenne du verre entre 25° et 100°, mesurée de la même façon que celle de l'iodure, avec 14,9 g. de verre, donnant à 83 g. d'eau et au calorimètre une élévation de température corrigée de 2°,36, il en résulte, pour le verre, une chaleur spécifique de 0,1966. (Pour le verre de Thuringe, entre 1,5 et 31, Nernst trouve 0,1895).

Voici le détail d'une expérience de détermination de la chaleur spécifique de l'iodure d'or.

Corps chaud à 99°9, comportant :

Au I.....	14,016 g.	de chaleur spécifique	x
Au	0,701 g.	—	0,0316
Verre.....	4,507 g.	—	0,196
Fil de cuivre.....	0,1 g.	—	0,094

Capacité calorifique du calorimètre :

Eau.....	84,6 g.
Vase et accessoires.....	9,4 g.
Total.....	94,0 g.

(1) BEHN, *Wied. Ann.*, t. LXVI, 1898, p. 237.

Marche du thermomètre:

	Minute	Température	Minute	Température
	—2	20°51	7	21°71
	—1	20°51	8	21°70
Expérience	0	20°51	9	21°69
	1	21°84	10	21°68
	2	21°80	11	
	3	21°75	12	21°66
	4	21°735	13	
	5	21°73	14	
	6	21°72	15	21°63

A partir de la cinquième minute, l'abaissement est 0°,01 par minute; en admettant qu'il soit le même pendant l'expérience (de 0 à 5), la température finale corrigée est:

$$21,73 \pm 0,05 = 21,78$$

Nous attribuons cette marche spéciale du thermomètre à ce fait que le verre ne s'échauffe pas aussi vite que l'eau bien agitée.

Il est inutile, dans ce cas, de corriger avec plus de précision en construisant le graphique des Δt en fonction de t ; nous l'avons fait lorsque, avant l'expérience, la température du calorimètre allait en croissant, et lorsqu'elle diminuait après.

On tire de ces données :

$$\text{Elévation de température: } 21,78 - 20,51 = 1,27$$

$$x = \frac{94 \times 1,27 - 78,1(0,701 \times 0,0316 + 0,1 \times 0,093 + 4,507 \times 0,196)}{14,016 \times 78,1} = 0,04378.$$

Trois autres expériences donnent :

$$\begin{array}{r} 0,0434 \\ 0,0445 \\ 0,04377 \\ \hline \text{Moyenne: } 0,0438 \end{array}$$

La capacité calorifique d'une molécule gramme est $Mx = 14,19$.

3. — *Expériences entre —77° et +21°.* — Le tube à iodure est placé dans un long tube à essai incliné et bouché, immergé pendant douze heures dans un mélange de neige carbonique et d'acétone. La température à l'intérieur du tube à essai est prise à l'aide d'un thermomètre à pentane de Baudin, gradué d'après l'échelle normale.

On opère d'après les indications de Richards et Jackson ⁽¹⁾ en versant rapidement le contenu du tube à essai dans le calorimètre. Ces expérimentateurs, en employant un cylindre de cuivre creux

(¹) RICHARDS et JACKSON, *Zeit. für Phys. Chem.*, t. LXXII, p. 414.

et un autre plein vérifièrent que l'élévation de température pendant le transfert est négligeable.

Nous avons constaté directement que, même en mettant deux secondes pour faire le transfert, un thermomètre nu monte, mais que le thermomètre intérieur à un tube à essai ne varie pas.

Le calorimètre employé est le même que dans les expériences précédentes. La capacité calorifique est prise à l'aide du plomb pour lequel il existe une série de belles déterminations de Nernst ⁽¹⁾.

La chaleur atomique du plomb à la température t est donnée par la formule :

$$a = 6,31 + 0,2 \frac{t}{100} - 0,55 \frac{t^2}{10^3}$$

il en résulte que la chaleur spécifique moyenne entre deux températures t_1 et t_2 est donnée par :

$$c = \int_{t_1}^{t_2} \frac{a dt}{(t_2 - t_1) 207,1}$$

entre -77 et -21 , on a : $c = 0,03024$.

La capacité calorifique du vase à cette température fut trouvée égale à 10,0 g. (trois expériences), pour une différence des températures extrêmes de l'eau du calorimètre, égale à $1^{\circ},554$. Elle fut prise exactement dans les mêmes conditions que la mesure de la chaleur spécifique de l'iodure, la température après expérience variant de $0^{\circ},02$ par minute.

La chaleur spécifique moyenne du verre entre -77° et 20° , déterminée par deux expériences, vaut 0,164. Nernst avait trouvé 0,1623 entre -77° et -3° .

Pour l'or métallique, nous avons adopté la valeur 0,03 déduite des nombres 0,0316 entre 0 et 100 (Violle) et 0,0297 entre -188 et 20 (Richards et Jackson, *loc. cit.*).

Citons une expérience :

Le corps à $-77^{\circ},2$ a même composition que dans l'expérience précédente.

Capacité calorifique du calorimètre:

Eau.....	82,3 g.
Vase.....	10,0 g.
Total.....	92,3 g.

Température initiale $t = 22^{\circ},37$.

Température au bout de 5 minutes : $21^{\circ},08$; à partir de ce moment, elle augmente régulièrement de 0,02 par minute; t' corrigé : $20^{\circ},98$; $t' - t = 1^{\circ},39$.

(1) NERNST, *loc. cit.*, p. 262.

De là :

$$x = \frac{92,3 \times 1,39 - 98,2 (0,701 \times 0,03 + 1,507 \times 0,164)}{14,016 \times 98,2} = 0,03896$$

Deux autres expériences donnent :

$$\begin{aligned} x &= 0,03899 \\ x &= 0,03902 \\ \text{Moyenne : } x &= 0,0390 \end{aligned}$$

Chaleur moléculaire $Mx = 12,64$.

4. — *Expériences entre — 183° et 23°.* — L'iodure d'or est refroidi pendant douze heures, dans l'air liquide dont la température, au bout de quelques jours, se fixe à — 183°.

La capacité calorifique de l'appareil est prise avec du plomb, pour la chaleur spécifique duquel on adopte le nombre 0,02995 calculé comme plus haut, d'après les expériences de Nernst. On trouve un peu plus que dans les limites précédentes (11,4 g.) parce que les écarts de température observés sont plus grands.

La capacité calorifique fut aussi déterminée par un petit bloc d'or pour la chaleur spécifique duquel on admit le nombre 0,0297 de Richards et Jackson. Le résultat fut identique.

La chaleur spécifique moyenne du verre est trouvée égale à 0,1388 entre — 133° et 24°. C'est le chiffre même, déduit des expériences de Nernst (0,1387).

Trois expériences donnent pour l'iodure d'or, entre les mêmes limites :

$$\begin{aligned} x &= 0,03645 \\ &0,0368 \\ &0,0370 \\ \text{Moyenne : } x &= 0,03675 \end{aligned}$$

Chaleur moléculaire $Mx = 11,91$.

V. — UTILISATION THERMODYNAMIQUE DES RÉSULTATS

1. — *Chaleurs spécifiques de l'or et de l'iode.* — Il est intéressant de comparer la chaleur moléculaire de l'iodure d'or à la somme des chaleurs atomiques des éléments qui le constituent.

La chaleur spécifique de l'or entre 0 et 100° est 0,0316 (Violle) ⁽¹⁾. La chaleur atomique est $Mc = 6,2253$.

⁽¹⁾ VIOLLE, *Comptes rendus*, t. LXXXIX, 1879, p. 702.

Entre -188° et $+20^{\circ}$ elle est 0,0297 (Richards et Jackson). On a $Mc = 5,86$.

Prenons deux axes rectangulaires sur lesquels nous portons les températures et les chaleurs spécifiques (fig. 10).

L'air CDcd représente la chaleur nécessaire pour porter 1 g. d'or de 0 à 100° . De même ABab est la chaleur nécessaire pour porter 1 g. de -188° à 20° . En joignant les milieux M de AB et P de CD, on a, à peu près, la courbe des chaleurs spécifiques vraies que nous emploierons dans notre calcul.

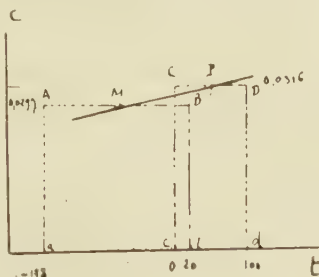


Fig. 10.

La chaleur spécifique de l'iode entre 9° et 98° est 0,05412 (Regnault). $Mc = 6,8706$. Pour les basses températures, nous possédons les déterminations de Nernst et de Lindemann dans de très grandes limites :

entre $+47$ et $+1,8$	$c = 0,0524$	$Mc = 6,64$
-189 et $-6,1$	0,04669	5,92
à -75	0,0476	6,05
à -185	0,0417	5,30

Ces chiffres nous permettent de tracer la courbe $c = f(t)$ et d'en déduire les valeurs qui nous sont nécessaires.

La capacité calorifique du mélange d'un atome gramme d'or avec un atome gramme d'iode est ainsi calculée, et on obtient les valeurs 11,88; 12,35; 13,17, aux températures centigrades respectives : -80° ; -28° ; $+60^{\circ}$.

2. — *Théorème de Nernst.* — Le principe de la conservation de l'énergie permet d'établir une relation importante due à Kirchhoff ⁽¹⁾.

Soient U_1 et U_2 les énergies totales mises en jeu par une même réaction à deux températures t_1 et t_2 ; imaginons le cycle suivant :

1^o Une combinaison se produit d'elle-même à température t_1 et dégage U_1 calories ;

2^o Élevons la température à t_2 , il faut fournir $c'(t_2 - t_1)$ calories, c' étant la capacité calorifique du composé ;

3^o La décomposition se produit à la température t_2 et absorbe U_2 calories ;

(1) NERNST, *Theoretische Chemie*, 6^e édit., pp. 10, 593, etc.

4° Les corps réagissant sont ramenés à la température t_1 avec dégagement de $c (t_2 - t_1)$ calories, c étant la capacité calorifique des corps réagissants.

L'énergie totale mise en jeu est nulle, donc :

$$U_1 - c' (t_2 - t_1) - U_2 + c (t_2 - t_1) = 0$$

d'où :

$$\frac{U_2 - U_1}{t_2 - t_1} = c - c'$$

Si t_2 et t_1 sont infiniment voisins, cette équation devient :

$$(0) \quad \frac{dU}{dt} = c - c'$$

Lorsqu'il n'y a pas de travail extérieur pendant la combinaison, la variation d'énergie est égale à la chaleur de réaction.

Soit W le travail extérieur fourni par un système pendant une transformation et Q la quantité de chaleur mise en jeu. Nous exprimons le travail et la chaleur en mêmes unités. Nernst emploie la calorie. Le Congrès de Physique de 1900 recommande les ergs. En tout cas, la variation d'énergie est :

$$(1) \quad U = W - Q$$

D'autre part, si une quantité de chaleur Q passe de la température $T + dT$ à la température T et fournit un travail extérieur dW , le rendement maximum d'après Carnot est :

$$\frac{dW}{Q} = \frac{dT}{T}$$

d'où

$$(2) \quad dW = Q \frac{dT}{T}$$

L'égalité (1) donne $Q = W - U$ et (2) devient :

$$(3) \quad W - U = T \frac{dW}{dT}$$

Cette égalité exprime les deux principes fondamentaux de la thermodynamique.

W est le travail maximum que la réaction peut produire à la température T .

U , la diminution de l'énergie totale du système.

Au zéro absolu on a $W - U = 0$, puisque $T = 0$, Nernst énonce le théorème suivant : Au zéro absolu :

$$(4) \quad \lim \frac{dW}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} \text{ pour } T = 0$$

D'ailleurs, cette limite commune est 0.

Puisque les chaleurs spécifiques des solides et des liquides varient suivant des puissances entières de la température, il en est de même d'après l'égalité (0) pour les chaleurs de formation.

$$(5) \quad U = U_0 + \alpha T + \beta T^3 + \gamma T^3 + \dots$$

On en tire d'après (3) :

$$(6) \quad W = U_0 + aT - \alpha \ln T - \beta T^3 - \frac{\gamma}{2} T^3 + \dots$$

Dérivons U et A par rapport à T et écrivons que les dérivées sont égales pour $T = 0$; cela donne $\alpha = 0$ $a = 0$.

L'énergie totale U et l'énergie utilisable sous forme de travail W s'écrivent alors :

$$(5 \text{ bis}) \quad U = U_0 + \beta T^3 + \gamma T^3 + \delta T^4 + \dots$$

$$(6 \text{ bis}) \quad W = U_0 - \beta T^3 - \frac{\gamma}{2} T^3 - \frac{\delta}{3} T^4 - \dots$$

D'ailleurs

$$(7) \quad \frac{dU}{dT} = 2\beta T + 3\gamma T^3 + 4\delta T^3 + \dots$$

est connu par la relation avec les chaleurs spécifiques.

$$\frac{dU}{dT} = c - c'$$

Enfin, en retranchant U et W on a :

$$(8) \quad U - W = 2\beta T^3 + \frac{3}{2}\gamma T^3 + \frac{4}{3}\delta T^4 + \dots$$

3. — *Application à l'iodure d'or.* — La formule (8) peut être utilisée de diverses façons. Si U est bien déterminé, la connaissance des coefficients β et γ permet de déterminer par (6 bis) la valeur pour laquelle $W = 0$, c'est-à-dire la température d'inversion et c'est dans ce but que ce travail a été entrepris.

En face des résultats obtenus, je n'ai pas cru devoir persister dans cette voie. Le terme U est petit, bien qu'il s'applique à une masse moléculaire considérable. Sa détermination directe comporte une erreur relative forte.

D'autre part, je me suis trouvé dans un cas particulier difficile, les chaleurs spécifiques c' de l'iodure d'or et c du mélange (Au + I) étant voisines, dès la température ordinaire. Or, les coefficients β et γ de la formule (6 bis) sont donnés précisément par $c - c' = 2\beta T + 3\gamma T^2 + \dots$

Les erreurs sur la détermination de la chaleur spécifique de l'or suffisent à changer notablement les résultats.

Par exemple, le fait de prendre les chiffres de Richards et Jackson que nous avons utilisés, ou ceux de Schimpff ⁽¹⁾ affecte les coefficients β et γ de valeurs égales à la moitié de ces coefficients.

(1) SCHIMPF, *Zeit. phys. Chem.*, t. LXXI, p. 257.

Je me suis contenté de me servir de la formule (8) pour trouver l'ordre de grandeur de la chaleur de formation U de l'iodure d'or, en me servant pour W de la valeur que mes expériences directes ont donné.

Mes expériences sur la chaleur spécifique de l'iodure d'or et les données recueillies sur l'or et l'iode permettent de dresser le tableau suivant :

t	T	$c' \text{ (Au I)}$	$c \text{ (Au + I)}$	$c - c'$
—80	193	11,91	11,88	—0,03
—28	245	12,64	12,35	—0,29
+ 60	333	14,19	13,17	—1,02

La différence $c - c' = \frac{dU}{dT}$ peut se représenter par la courbe :

$$\frac{dU}{dT} = 0,004082 T - 0,00002136 T^2$$

qui coïncide avec $c - c'$ à 245° et 333° et donne — 0.01 au lieu de — 0,03 à 193°. Il résulte de ces chiffres d'après (8) :

$$(8) \quad U - W = 0,004082 T^2 - 0,00001068 T^3$$

Pour $T = 273^\circ$,

$$U - W = 87 \text{ cal. pour } 324 \text{ g. d'iodure.}$$

Ce nombre est très petit comparé à ceux que Nernst trouve dans les exemples qu'il choisit. Par exemple, pour la réaction :



on trouve $U - W = 405$ rapporté à 177 g. de matière ; pour l'hydratation du ferrocyanure de potassium : $U - W = 928$ pour 140 g.

Nous ne possédions pas les instruments perfectionnés de Nernst et n'avons pu mesurer les chaleurs spécifiques vraies à très basses températures. Les résultats trouvés permettent néanmoins de dire que $\frac{dU}{dT} = c - c'$ est relativement faible, c'est-à-dire que la chaleur de formation de l'iodure d'or est presque indépendante de la température.

Mes mesures précédentes permettent d'ailleurs de calculer le terme W . Ce terme, en effet, est le travail extérieur maximum que peut fournir 127 g. de vapeur d'iode en passant de la pression de dissociation de l'iodure à celle de l'iode. Le rapport de ces deux pressions est le même que celui des concentrations de l'iode pris

par la benzine à l'iode et à l'iodure. Le travail W' pour une molécule-gramme d'iode *dissous* est donc :

$$W' = \int_{v_1}^{v_2} p dv = RT \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT \ln \frac{v_2}{v_1} = RT \ln \frac{p_1}{p_2} = RT \ln \frac{c_1}{c_2}$$

La constante R vaut 1,985 si le travail W' est exprimé en calories (p. 55).

Pour $t = 14^{\circ},5$, mes expériences sur l'équilibre en présence de benzine (p. 52) donnent :

$$W' = 1,985 (273 + 14,5) \ln \frac{10,94}{8,5} = 144 \text{ cal.}$$

Pour $t = 32^{\circ},2$.

$$W' = 1,985 (273 + 32,2) \ln \frac{17,24}{15} = 84 \text{ cal.}$$

De là on tire pour $t = 0^{\circ}$.

$$W' = 193 \text{ cal.}$$

Mais nous avons trouvé que la masse moléculaire de l'iode *dissous* est 322 ; le travail W correspondant à 127 gr. d'iode est seulement :

$$W = \frac{193 \cdot 127}{322} = 76 \text{ à zéro}$$

Rapprochons de $U - W = 87 \text{ cal.}$

Il vient pour la chaleur de formation de l'iodure à 0° .

$$U = 76 + 87 = 163 \text{ cal.}$$

Ce résultat montre, par une troisième méthode, que l'*iodure aureux est un corps très faiblement exothermique.*

Déduisons de ce chiffre la valeur U_0 au zéro absolu, on a :

$$(5 \text{ bis}) \quad U = U_0 + \beta T^2 + \gamma T^3$$

ou :

$$163 = U_0 + 0,002041 \times 273^2 - 0,00000712 \times 273^3$$

d'où

$$U_0 = 156$$

Cherchons également U_0 , en écrivant qu'à la température d'inversion directement connue $T = 448^{\circ}$, on a $W = 0$

$$(6 \text{ bis}) \quad W = U_0 - \beta T^2 - \frac{\gamma}{2} T^3 = 0$$

$$U_0 - 0,002041 \times 448^2 + 0,00000356 \times 448^3 = 0$$

D'où :

$$U_0 = 90$$

L'erreur absolue $156 - 90 = 66 \text{ cal.}$ est du même ordre que celles de Nernst dans ses bonnes expériences.

Afin de montrer nettement l'influence des erreurs les plus faibles sur la mesure des chaleurs spécifiques dans le cas particulier de mes recherches, j'ai refait le calcul précédent en me servant pour la chaleur spécifique de l'or des chiffres de Schimpff (*loc. cit.*). Cet auteur donne :

$$\begin{array}{l} 0,0266 \text{ à } -150^{\circ} \\ 0,0302 \text{ à } 0^{\circ} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 0,0293 \text{ à } -50^{\circ} \\ 0,0309 \text{ à } -50^{\circ} \end{array}$$

on en tire le tableau :

t	T	$c' \text{ (Au I)}$	$c \text{ (Au + I)}$	$c - c'$
-80	193	11,91	11,62	-0,29
-28	245	12,64	12,17	-0,47
+60	333	14,19	13,03	-1,16

d'où :

$$\frac{dc}{dT} = c - c' = 0,00244 T^2 - 0,00001778 T^3$$

qui coïncide avec les valeurs expérimentales pour $T = 245$ et $T = 333$ et donne $-0,19$ pour $T = 193$.

Grâce à ces chiffres et à la connaissance de la température d'inversion $T = 448$, on trouve :

$$U_0 = 0,00122 \times 448^2 + 0,00000296 \times 448^3 = 0$$

d'où

$$U_0 = -21$$

Les mêmes chiffres de Schimpff donnent cependant encore pour U à 0° une valeur très faible positive ($U = 77$).

CHAPITRE V

Composés ammoniacaux des corps halo-aureux.

I. — HISTORIQUE ET GÉNÉRALITÉS

1. — *Historique.* — Les composés d'addition des chlorures, bromures et iodures métalliques ont fait l'objet de travaux nombreux.

Les recherches d'Isambert ⁽¹⁾ et Jarry ⁽²⁾ sur les sels d'argent sont classiques.

Rammelsberg ⁽³⁾, Oswald Silberrad ⁽⁴⁾, Gore ⁽⁵⁾ étudièrent des corps nombreux, puisque ce dernier fait agir l'ammoniac liquéfié anhydre sur 250 substances, mais aucun auteur ne signale les composés d'addition des dérivés de l'or.

2. — *Méthode de préparation.* — L'ammoniac est obtenu (*fig. 11*) par action de la chaux sur le chlorure d'ammonium ou plus souvent par une bombe de gaz liquéfié (A). Le gaz est séché sur quatre colonnes d'un mètre chacune : les trois premières contiennent des morceaux de potasse fondue, la dernière de la baryte (B).

Le gaz est ensuite liquéfié sur du sodium contenu dans un large tube à essai refroidi dans un mélange de neige carbonique et d'acétone (C). Cet appareil constitue ensuite un générateur de gaz ammoniac parfaitement sec. Le gaz passe alors dans un tube en U con-

(1) ISAMBERT, *Comptes rendus*, t. LXXXVI, 1878, p. 968.

(2) JARRY, *Ann. Ch. Ph.*, (7), t. XVII, 1899, p. 327.

(3) RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, t. XLVIII, 1839, p. 170.

(4) OSWALD SILBERRAD, *Proc. Chem. Soc.*, t. XX, 1904, p. 240.

(5) GORE, *Proc. Royal. Soc.*, t. XX, 1872, p. 141, et 1873, p. 140.

tenant le composé aureux (D). Ce tube peut être lui-même refroidi dans un mélange identique. Un sécheur à potasse (E) fait suite à ce

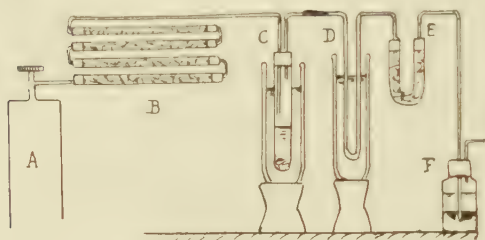


Fig. 11.

tube et évite les rentrées d'humidité. L'ammoniac inemployé se dégage dans du mercure surmonté d'acide sulfurique étendu (F).

Au début de l'expérience, l'ammoniac ne se liquéfie pas entièrement sur le sodium et du gaz passe sur le sel d'or ; ce qui présente par-

fois un inconvénient. Nous avons, dans ces cas, séparé l'appareil en deux parties.

Dans d'autres expériences (fig. 12), le composé aureux est mis dans un tube (D) droit ou coudé. Un robinet à trois voies (R) permet de mettre ce tube en communication, soit avec une trompe à mercure (T), soit avec le tube d'ammoniac liquéfié sur le sodium (C). Ce dernier tube porte un trop plein (P) débouchant sur le mercure et servant aussi de manomètre.

Ce dispositif permet la liquéfaction sur le composé maintenu dans le vide et permet aussi de recueillir après la préparation les gaz que la trompe à mercure en extrait, sans qu'il soit nécessaire de démonter l'appareil et de risquer un contact avec l'air.

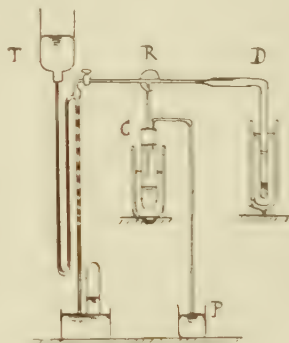


Fig. 12.

3. — *Analyses.* — Pour analyser les produits de la réaction, nous avons d'abord vérifié qu'il ne passe ni or ni iode dans les appareils qui suivent le tube à préparation dans le premier dispositif.

En effet, le gaz sulfureux ne donne aucun précipité d'or et ni l'amidon frais et l'acide sulfurique nitreux, ni l'eau de chlore ne décèlent d'iode.

Il suffit donc de peser le tube à préparation avant et après l'expérience pour connaître la masse d'ammoniac qui a réagi ou s'est ajoutée. Avant l'expérience, on mesure le volume du tube

et on tient compte de ce que le tube est pesé au début plein d'air et à la fin plein de gaz ammoniac. Enfin le composé halo-aureux est analysé pour tenir compte des traces d'or libre qu'il contient en général.

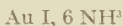
Le second dispositif permet de recueillir et de mesurer le volume et, par conséquent, la masse de gaz ammoniac qu'un composé formé à basse température abandonne aux températures plus élevées.

Nous avons opéré d'abord sur l'iodure aureux Au I parce que c'est le mieux défini des trois dérivés étudiés. Le caractère de composé chimique du bromure et du chlorure aureux dont on avait douté est affirmé par les composés que nous avons obtenus de ces corps avec l'ammoniac.

II. — AMMONIAC ET IODURE D'OR

I. — Au I , 6 NH^3 . — En liquéfiant le gaz ammoniac sec sur l'iodure d'or, il se forme une pâte blanche; une partie de la pâte se dissout dans le liquide. L'évaporation de l'ammoniac laisse une masse formée de *cristaux blancs* enchevêtrés retenant facilement du liquide entre leurs interstices.

On laisse l'ammoniac en excès s'échapper lentement vers -30° , on constate que ce qui sort est du gaz pur, on scelle le tube. L'augmentation de poids de l'iodure correspond à la composition



Un tube contenant 0,783 g. d'iodure d'or pur fixe 0,251 g. de gaz ammoniac; la formule $\text{Au I}, 6 \text{ NH}^3$ correspond à 0,246 g. du gaz; la formule $\text{Au I}; 6,5 \text{ NH}^3$ à 0,267 g. Le résultat trouvé est plus près de la première composition que de la seconde, quoique un peu fort; nous avons dit que le départ de l'ammoniac à -30° est difficile.

Nous avons répété les mêmes expériences en évitant la liquéfaction de l'ammoniac et en opérant vers -30° , c'est-à-dire très près de la température où elle se produit. Dans ce cas, le corps obtenu est *amorphe*. Il retient physiquement moins d'ammoniac que les cristaux. Deux analyses ont donné les résultats suivants :

NH^3 trouvé pour 100

—
24,3
24,1

Calculé pour $\text{Au I}, 6 \text{ NH}^3$

—
23,9
»

Le corps $\text{Au I}, 6 \text{ NH}^3$ est dissociable. La pression de dissociation est très voisine de la pression maxima de l'ammoniac liquide aux mêmes températures; elle est de 76 cm de mercure à -28° .

Si on forme ce composé dans le second appareil décrit et si on le laisse se réchauffer lentement à la pression atmosphérique, en recueillant l'ammoniac dégagé, on trouve que le corps perd deux molécules de NH^3 entre -28° et -15° ; 1 molécule vers -10° , 2 molécules vers $+20^\circ$. Il reste alors dans le tube le corps Au I, NH^3 , dont la pression de dissociation est négligeable à cette température.

2. — Au I, NH^3 . — Les opérations que nous venons de décrire constituent un premier mode de préparation du composé Au I, NH^3 .

Pour vérifier sa composition, nous l'avons totalement décomposé par la chaleur et trouvé dans deux expériences Au 0,0:57,5 et $57,6$ alors que le calcul doit ne $57,7$.

On obtient le même corps en faisant passer un courant de gaz ammoniac sur l'iodure aureux à la température ordinaire. L'iodure vert blanchit et augmente de volume. L'absorption est totale au bout d'une heure.

Dans une première expérience $0,5138$ g. d'iodure à $98,0,0$ correspondant à $0,5040$ g. d'iodure pur placé dans un tube de verre subit une augmentation de masse de $0,0224$ g. correspondant en réalité à la fixation de $0,0235$ g. d'ammoniac, soit $4,66,0,0$ de la masse du composé. Une seconde expérience donne $5,20,0,0$. La formule Au I, NH^3 correspond à $1,99,0,0$ d'ammoniac.

L'iodure monoammoniacal est une poudre blanche très fine. Chauffé, il abandonne de l'ammoniac et, presque à la même température, de l'iode. Il reste de l'or. Cette décomposition nous a servi dans l'analyse du corps préparé par dissociation de Au I, 6 NH^3 .

L'eau pure le décompose, de l'iodure vert apparaît d'abord, puis il y a dépôt d'or et formation d'iodure d'ammonium.

L'air humide le détruit de la même façon.

Les acides étendus donnent des sels d'ammonium de ces acides et de l'iodure aureux.

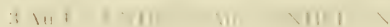
L'eau régale le dissout.

La potasse le transforme en une poudre noire fusant dans une flamme.

L'ensemble de ces propriétés montre bien que la réaction observée est



et non



Cependant, si on élève la température de préparation, un peu d'or se forme qui colore la masse en brun clair, et un peu d'iodure d'ammonium se volatilise.

III. — AMMONIAC ET BROMURE D'OR

I. — *Action de NH^3 liquide.* — Aussitôt que l'ammoniac se liquéfie sur le bromure aureux, même à -40° , ce composé que le gaz avait blanchi se détruit en quelques points par suite de la grande masse d'ammoniac réagissant qui élève la température aux points de contact. Il est impossible d'éviter complètement la mise en liberté d'une petite quantité d'or et la formation de bromure d'ammonium. Cependant, il se forme une pâte provenant de la dissolution de bromure ammoniacal dans l'ammoniac liquéfié.

On laisse les deux corps en contact pendant quelques heures, puis on laisse l'ammoniac liquide se vaporiser.

Il abandonne des cristaux blancs d'un composé. Si on scelle le tube lorsque la température est restée quelque temps à -25° , le composé répond très sensiblement à la formule $\text{Au Br}, 2 \text{NH}^3$.

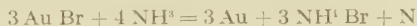
La masse d'ammoniac fixé est 11,1 0/0 de la masse du composé. La théorie exige 10,9 0/0 pour $\text{Au Br}, 2 \text{NH}^3$.

Nous pensions que peut-être les cristaux solubles dans l'ammoniac liquide étaient plus riches en ammoniac que la poudre amorphe obtenue dans des expériences ultérieures à $+18^\circ$ et nous avons essayé de les isoler.

A cet effet, nous avons employé le second dispositif décrit et opéré dans un tube en V. Ce tube est scellé et on fait d'une branche à l'autre des décantations suivies de distillations.

Il faut maintenir les températures des deux branches très voisines et très constantes. Les cristaux obtenus sont toujours mélangés de bromure d'ammonium, car il faut effectuer un grand nombre de décantations suivies de distillations et à chaque opération un peu de bromure d'ammonium se produit, se dissout dans l'ammoniac liquide et passe par décantation avec le bromure ammoniacal que nous espérions préparer pur.

2. — *Action du gaz ammoniac.* — Si on fait passer un courant de gaz ammoniac sur le bromure aureux Au Br sans précautions spéciales, le dégagement de chaleur est considérable, on ne peut toucher le tube à réaction avec la main. Il se produit de l'or, du bromure d'ammonium et de l'azote suivant la formule :



Mais il se produit un composé d'addition si le courant gazeux est très lent, et si on a soin de maintenir le tube à la température de 18° en l'immergeant dans une grande masse d'eau.

0,809 g. de Au Br fixent, en une demi-heure, 0,102 g. de NH^3 .

Ces masses sont corrigées des erreurs provenant de l'or en excès dans Au Br et de la différence des densités des gaz emplissant le tube avant et après l'expérience.

La masse d'ammoniac est, dans cette expérience 11,1 0/0 de la masse totale.

Plusieurs autres expériences donnèrent des nombres variant entre 10,8 et 11,1 0/0.

Le composé a pour formule comme le précédent :



qui correspond à 10,9 0/0.

Le bromure ammoniacal est une poudre parfaitement blanche et très fine.

Le corps change lentement d'aspect à l'air. Il abandonne d'abord de l'ammoniac en laissant Au Br et l'humidité de l'air change ensuite le bromure aureux en un mélange d'or et de bromure aurique Au Br³. L'eau agit de même.

Lorsqu'on chauffe le bromure ammoniacal, il abandonne NH^3 , puis $\text{NH}^4 \text{Br}$ et Br, et laisse comme résidu de l'or. Ce mode de décomposition a servi dans quelques analyses.

L'acide chlorhydrique donne avec le bromure ammoniacal du chlorure d'ammonium et le mélange d'acides halo-auriques qu'il donne avec Au Br seul.

L'eau régale le dissout.

IV. — AMMONIAC ET CHLORURE D'OR

1. — *Ammoniac liquéfié*. — L'ammoniac liquéfié sur le chlorure aureux donne une pâte blanche, très peu soluble dans le liquide. A -30° sous la pression atmosphérique, après départ de l'ammoniac en excès, le produit obtenu correspond à la formule :



Ce corps est très instable, sa pression de dissociation est très voisine de la pression maxima de l'ammoniac liquide à la même température; il faut laisser échapper le gaz à très basse température.

Si on laisse la température s'élever lentement, ce composé abandonne beaucoup d'ammoniac dès -25° , et on ne peut manifester nettement l'existence de composés intermédiaires, le départ de gaz étant presque continu.

Lorsque le tube à préparation a atteint la température de 20° , il reste le composé :



Il est analysé en le décomposant par la chaleur et contient dans trois expériences :

68,2 ; 70,3 ; 70,5 d'or pour 100

alors que la formule écrite correspond à 69,4 % de métal.

Nous avons préparé le corps $\text{AuCl}, 12 \text{NH}_3$ dans un tube en V, dans le vide, par le second dispositif décrit et essayé d'isoler un corps cristallisé soluble par des décantations suivies de distillations. La solubilité du composé dans l'ammoniac liquide est négligeable, beaucoup plus faible que celle du bromure ammoniacal et, à la fin de l'expérience, la branche dans laquelle on a décanté contient beaucoup de chlorure ammoniacal, car chaque double opération en a produit un peu.

Le chlorure ammoniacal $\text{AuCl}, 3 \text{NH}_3$ est une poudre blanche. Sa pression de dissociation à 20° est négligeable. On ne peut en extraire de quantités notables de gaz ammoniac par la trompe à mercure. Il existe encore presque inaltéré à 150° . Enfin, à 180° , il se décompose en donnant de l'or et du chlorure d'ammonium.

Ce corps attire légèrement l'humidité de l'air qui le décompose très lentement.

L'eau le décompose également et donne finalement un dépôt d'or et une solution contenant du chlorure aurique, du chlorure d'ammonium et du chlorure d'or ammoniacal.

L'acide chlorydrique étendu donne du chlorure d'ammonium et un précipité blanc cailleboté, semblable au chlorure d'argent. Ce précipité est légèrement soluble dans l'acide chlorydrique et très altérable. Il se comporte comme le chlorure aureux préparé par voie sèche, mais il est plus altérable encore, impossible à laver par l'eau pure sans décomposition. Son analyse n'a pu être faite.

L'acide sulfurique étendu agit de même, mais dissout mieux encore le corps formé ; peu à peu, l'or précipite.

L'acide sulfurique concentré dissout d'abord complètement le chlorure ammoniacal, mais presque aussitôt il se forme un précipité pourpre d'or.

L'eau régale le dissout.

La potasse donne un dégagement d'ammoniac et un composé brun d'or fulminant.

2. — *Gaz ammoniac.* — Le gaz ammoniac agit sur le chlorure aureux comme sur le bromure. Il y a dégagement considérable de chaleur, réduction, dépôt d'or, formation de chlorure d'ammonium.

Le composé $\text{AuCl}, 3 \text{NH}_3$ ne peut s'obtenir par le gaz ammoniac. Même si le chlorure d'or est maintenu dans l'eau courante à $+12^\circ$, la réduction précédente se produit.

Dans la glace fondante, la réduction est partielle. Il faut opérer

à -25° pour obtenir un corps dont la composition est voisine de $\text{Au Cl}, 3 \text{ N H}^3$.

V. — ACTIONS DE L'EAU AMMONIACALE

M. Jarry (*loc. cit.*) a montré que l'eau ammoniacale donne, avec le chlorure d'argent, les mêmes composés que le gaz lui-même. J'ai tenté de réaliser les mêmes expériences avec les corps Au Cl , Au Br et Au I .

Mais une difficulté se présente ici qui n'existe pas pour le chlorure d'argent. Tandis que l'eau est sans action sur ce corps, elle décompose les composés halo-aureux en donnant de l'or et des composés halo-auriques. Cette réaction se produit aussi, en général, avec les composés ammoniacaux qui, dès la température ordinaire, sont partiellement dissociés au sein de l'eau et donnent Au Cl , Au Br , Au I , libres qui réagissent sur l'eau.

Les composés auriques à leur tour donnent avec l'ammoniac en solution diverses variétés d'or fulminant; et, d'autre part, l'ammoniac et les sels d'or donnent des sels ammoniacaux et de l'or.

Cependant, j'ai pu constater que des composés ammoniacaux solubles dans l'eau ammoniacale prennent naissance.

Le chlorure aureux, le plus stable des trois composés, donne les résultats les plus nets.

Du chlorure d'or est traité par l'eau froide saturée d'ammoniac. La liqueur filtrée est abandonnée en présence de chaux vive sous une cloche portant un tube à dégagement débouchant sous le mercure. Il reste dans l'appareil des cristaux blancs d'un chlorure ammoniacal que la chaleur décompose comme le composé formé par voie sèche.

La masse d'or contenu dans ces cristaux correspond à la formule $\text{Au Cl}, 3 \text{ N H}^3$, résultat de deux analyses très concordantes ($\text{Au } 0/0 = 69,3$ au lieu de $69,4$ calculé). On peut même, au début, chasser l'eau en excès à température de 60° , tant le composé est stable.

Il n'en va pas de même avec le bromure aureux. L'eau ammoniacale donne facilement un dépôt d'or et la solution de bromure d'or ammoniacal est souillée de bromure d'ammonium. De plus, un peu d'or fulminant se forme.

Avec l'iodure d'or enfin, très instable en présence d'eau, l'iodure d'or ammoniacal dissous se décompose très rapidement, avec dépôt d'or et de traces d'or fulminant.

A chaud, ni l'iodure aureux, ni le bromure ne donnent dans ces

conditions, de composés auro-ammoniacaux. Il y a simplement dépôt d'or et formation d'iodure ou de bromure d'ammonium.

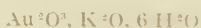
Il résulte cependant de l'ensemble de cette étude que les corps AuCl, AuBr, AuI, se comportent absolument comme les sels d'argent correspondants. Le caractère chimique des corps AuBr, AuCl, est affirmé et absolument distinct de celui des composés AuCl³ et AuBr³ de la décomposition desquels ils proviennent.

CHAPITRE VI

Action des bioxydes de sodium et de baryum sur l'or Aurates

I. — HISTORIQUE

L'aurate de potassium fut entrevu par Berzélius et Tennant. Pelletier ⁽¹⁾ part du chlorure aurique AuCl^3 , précipite l'acide aurique par la magnésie et dissout l'acide aurique dans une lessive de potasse. Frémy ⁽²⁾, le premier, en évaporant la solution précédente, prépare et analyse l'aurate de potassium cristallisé auquel on donne la formule :



L'existence de l'aurate de magnésium est affirmée par Pelletier. Ceux de baryum, calcium, strontium entrevus par Figuier ⁽³⁾. Enfin récemment, Weigand ⁽⁴⁾ signale l'existence d'aurates de magnésium, plomb et zinc. Il dose l'or et le baryum de l'aurate de baryum qui constitue le second aurate nettement connu de formule $\text{Au}^2\text{O}^3, \text{BaO}, 5 \text{H}^2\text{O}$, préparé par action de l'eau de baryte sur la solution de chlorure d'or.

Ces aurates ne furent jamais préparés directement.

Parmi les corps oxydants qui attaquent l'or, Lenher ⁽⁵⁾ signale l'acide sulfurique en présence d'oxydants divers : MnO^2 , MnO^4K , PbO^2 , NO^3H , etc...

(1) PELLETIER, *Ann. Ch. Ph.*, (2), t. XV, 1820, p. 5.

(2) FRÉMY, *Ann. Ch. Ph.*, (3), t. XXXI, 1851, p. 478.

(3) FIGUIER, *Ann. Ch. Ph.*, (3), t. XI, 1844, p. 336.

(4) WEIGAND, *Zeit. An. Chem.*, t. XIX, 1906, p. 139.

(5) LENHER, *J. Am. Chem. Soc.*, t. XXVI, p. 550.

On sait enfin que le mélange d'un alcali et de son nitrate fondus attaque l'or.

II. — ACTION DES BIOXYDES DE SODIUM ET DE BARYUM SUR L'OR

1. — *Action du bioxyde de sodium.* — J'ai essayé l'action sur le métal des bioxydes de sodium et de baryum purs.

Si l'on fond du bioxyde de sodium dans un creuset de nickel et si l'on y ajoute de l'or précipité, les parcelles d'or sont portées au rouge vif par la chaleur de réaction.

La masse refroidie a une coloration vert clair. On la reprend par l'eau, le bioxyde de sodium donne de la soude et dégage de l'oxygène ; on filtre. Le précipité est formé d'une partie de l'or qui est resté inattaqué et d'oxyde de nickel. La liqueur, d'un jaune verdâtre, contient de l'aurate de sodium, de la soude en excès et du carbonate de sodium provenant de l'action de l'air et des gaz de la flamme sur la masse fondue.

L'aurate de sodium ainsi préparé par une méthode directe et simple m'a servi de point de départ pour préparer l'acide aurique, quelques aurates et, incidemment, l'oxyde aureux Au^2O .

2. — *Action du bioxyde de baryum.* — Le bioxyde de baryum attaque l'or dans les mêmes conditions que le bioxyde de sodium, mais la réaction est moins complète que la précédente, la portion d'or inaltéré plus considérable.

Si l'on chauffe au rouge sombre un mélange d'or précipité et de bioxyde de baryum pur, la masse se colore en vert clair. Reprise par l'eau, elle donne une solution contenant de l'aurate de baryum.

3. — *Acide aurique.* — L'aurate de sodium impur précédemment préparé se prête à une préparation facile de l'hydrate aurique.

En reprenant la liqueur par l'acide sulfurique étendu en léger excès, on obtient, comme l'avait reconnu Frémy (*loc. cit.*), un précipité très volumineux d'une couleur ocreuse, les impuretés passent à l'état de sulfate de sodium soluble. Il est bon, pour éloigner les dernières traces d'alcali, comme le remarque cet auteur, de laver longuement, de redissoudre dans l'acide azotique concentré, de précipiter par l'eau et de laver le précipité par l'eau.

En raison de l'incertitude qui règne sur le degré d'hydratation de l'acide aurique, nous en avons fait plusieurs analyses.

En effet, suivant le mode de préparation, on signale avec Au^2O^3 :

8 H²O (Rundspaden), 10 H²O (Figuier); Wiltstein obtient Au²O³, 3 H²O après un long séjour dans le vide, en présence de chlorure de calcium; Krüss, après des semaines en présence d'anhydride phosphorique, obtient Au²O³ H²O.

Nous avons séché dans le vide l'hydrate précipité, en présence d'acide sulfurique et dans l'obscurité.

Dans le résidu, nous dosons l'or et l'eau en poids, l'oxygène en volume.

A cet effet, le tube contenant l'hydrate aurique est chauffé au bain de glycérine en le mettant en communication avec une trompe à mercure par l'intermédiaire d'un tube desséchant.

Entre 115° et 220°, la vapeur d'eau s'échappe visiblement. Il reste un oxyde impur, noir.

Il faut chauffer à flamme nue pour achever complètement la décomposition qui est très brutale, et se fait avec projection de parcelles d'or sur les parois du tube. On pèse l'or dans le tube, l'eau dans le sécheur. Le gaz recueilli sur la cuve à mercure est de l'oxygène pur entièrement absorbable par le pyrogallol et la potasse; on trouve :

	Trouvé pour 100	Calculé pour Au ² O ³ , 3 H ² O
Au.....	79,8	79,4
O.....	9,6	9,7
H ² O.....	10,9	10,9

La formule de l'acide aurique est écrite d'ordinaire Au(OH)³. Les formules concordantes des aurates exigent l'écriture.



III. — AURATES ALCALINS

1. — *Préparations de l'aurate de sodium.* — a) L'aurate de sodium préparé par action directe du bioxyde sur l'or est impur, souillé de soude et de carbonate de sodium.

b) Nous avons traité à chaud l'acide aurique pur en excès par une solution chaude de soude dans l'eau bouillie; il se forme un aurate vert et il y a un léger dépôt, sur la nature duquel nous reviendrons.

Pour éviter la carbonatation, nous avons opéré sous une cloche dans laquelle passait un courant d'air débarrassé de son gaz carbonique.

La solution est filtrée et abandonnée dans le vide sec, à l'obscurité. Il se dépose des aiguilles transparentes, vert clair, ayant jus-

qu'à 1,5 cm de longueur. Ces aiguilles sont triées et lavées rapidement à l'eau et la liqueur remise à évaporer dans le vide. Ce procédé n'est pas très bon, car il est long et pendant la multiplicité des manipulations un peu d'aurate se décompose.

Les résultats sont beaucoup meilleurs si on reprend par l'alcool marquant 95° le résidu de la première évaporation. L'alcool dissout la soude et ne dissout pas l'aurate. Même une solution d'aurate dans l'eau est partiellement précipitée par l'alcool.

Il faut effectuer rapidement le lavage de l'aurate par l'alcool pour éviter une réduction partielle.

c) On peut aussi préparer l'aurate de sodium en ajoutant à l'aurate de baryum pur préparé pour la méthode décrite plus loin du sulfate de sodium.

J'ai opéré de deux façons :

1° On fait la réaction à l'aide de l'aurate de baryum, très hydraté, fraîchement préparé. Comme on ne connaît pas exactement le degré d'hydratation de l'aurate, il faut ajouter du sulfate de sodium en excès. L'aurate de baryum est un peu soluble dans l'eau ; on obtient par cette réaction un précipité de sulfate de baryum et une solution d'aurate de sodium souillée de sulfate. L'évaporation dans le vide donne un mélange de deux cristaux. Cependant l'aurate est plus soluble que le sulfate. On reprend par l'eau et on fait évaporer à nouveau. La proportion de sulfate diminue à chaque opération ; mais les opérations successives ne vont pas sans une décomposition partielle de l'aurate.

2° A l'aurate de baryum séché dans le vide, on ajoute le sulfate de sodium en quantité calculée. La réaction est lente car cet aurate est peu soluble et une décomposition partielle se produit.

En résumé, la meilleure méthode est la méthode b) avec lavages à l'alcool.

2. — *Analyse de l'aurate de sodium*. — L'analyse de la substance est conduite de la façon suivante. On chauffe pendant vingt minutes dans un creuset de platine à la température du rouge ; on reprend la masse par l'acide chlorhydrique étendu, qui dissoudrait l'aurate et qui est sans action sur l'or ; l'or reste, on le pèse. On dose le sodium dans la liqueur filtrée à l'état de sulfate.

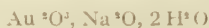
Il est nécessaire de tenir compte sur un échantillon d'aurate des traces de carbonate de sodium qu'il contient et qui, insoluble dans l'alcool, lui reste mélangé. A cet effet, cet aurate enveloppé dans du papier est traité par l'acide sulfurique dans une éprouvette graduée sur la cuve à mercure. Le poids de carbonate de sodium est déduit du volume de gaz carbonique observé. L'ensemble de ces opérations permet de trouver le rapport des masses d'or et de sodium combinés.

Par exemple, à 0,2564 g. d'or correspond 0,0371 g. de sodium

total. La masse de sodium à l'état de carbonate est 0,0075 g. Le sodium combiné pèse 0,0296 g. (calculé pour Au O , O Na : 0,0299 g.)

Enfin, l'oxygène combiné à l'or et l'eau furent dosés à part comme nous l'avons fait pour l'acide aurique. L'aurate est décomposé par la chaleur dans un tube communiquant avec la trompe à mercure par l'intermédiaire d'un sécheur. A 230° , l'aurate est anhydre et noir et perd peu d'oxygène ; la décomposition n'est complète qu'à une température à laquelle le verre est attaqué par la soude. Il se dégage de l'oxygène pur. Il reste de l'or.

L'ensemble de ces analyses donne la formule :



ou mieux :



3. — *Aurates de potassium et de lithium.* — L'aurate de potassium fut analysé par Frémy. Nous l'avons préparé par les méthodes précédentes. La méthode (b) réussit fort bien, cet aurate est plus stable que l'aurate de sodium. Nous y avons dosé l'or, le sodium combiné, l'oxygène, l'eau et retrouvé la formule de Frémy :



Nous avons obtenu aussi l'aurate de lithium. Il est si peu stable que les analyses ne sont pas concordantes.

4. — *Propriétés des aurates alcalins.* — *Préparation de l'oxyde aureux.* — En solution, la chaleur et la lumière décomposent les aurates. Frémy prit la poudre noire qui se dépose pour de l'or, mais j'ai reconnu que cette substance, à reflets violacés, est de l'oxyde aureux, un peu soluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique. Cette substance fut décomposée par la chaleur, avec le dispositif employé pour l'oxyde aurique ; la composition trouvée fut exactement Au^2O . Cette propriété explique les anciennes préparations de Berzélius qui obtenait l'oxyde aureux par longue ébullition du chlorure aureux ou du chlorure aurique avec des solutions étendues de potasse.

Les aurates alcalins sont réductibles, mais moins que le chlorure d'or. L'acide sulfureux, l'acide oxalique à l'ébullition donnent lentement un dépôt d'or métallique. L'alcool réduit très lentement en passant à l'état d'aldéhyde.

Un papier filtre, imbibé de la solution d'aurate prend la teinte pourpre de l'or réduit.

Les aurates secs donnent avec les matières organiques de véritables poudres détonnant par élévation brusque de température.

Les acides sulfurique et azotique étendus donnent les sels alcalins correspondants et de l'acide aurique.

L'acide chlorhydrique les dissout entièrement avec formation de chlorure d'or et d'un chlorure alcalin.



Les solutions d'aurates alcalins, versées dans l'eau de chaux, de baryte ou de strontiane donnent des précipités d'aurates alcalino-terreux.

IV. — AURATES ALCALINO-TERREUX

1. — *Aurate de baryum.* — *a).* L'aurate de baryum peut être préparé comme il a été dit par action du bioxyde de baryum sur l'or métallique. Ce procédé donne de l'aurate souillé de carbonate et de baryte.

b). L'aurate de baryum peut être préparé à partir de l'aurate de sodium non carbonaté préparé par l'acide aurique.

On ajoute la solution d'aurate et de soude à de l'eau de baryte contenue dans un flacon. Il se produit un abondant précipité vert clair, volumineux et très hydraté.

Ce précipité est filtré et lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus ni soude ni baryte. Puis on sèche dans le vide en évitant autant que possible la formation de carbonate de baryum pendant les opérations.

L'analyse est faite comme celle de l'aurate de sodium. Cinq analyses ont donné des résultats concordants.

Le rapport théorique $\frac{\text{Au}^2}{\text{Ba}} = 2,87$. La moyenne des résultats trouvés est 2,83.

L'eau est dosée sur une autre portion de l'aurate.

Il existe certainement deux hydrates. En effet, le précipité abondant et volumineux obtenu par action de l'aurate de sodium sur l'eau de baryte est assez soluble dans l'eau. Mais, au bout de quelque temps, il se dépose sur les parois du flacon des cristaux moins hydratés et moins solubles (solubilité 1/1000 environ).

Le degré d'hydratation est difficile à préciser; le précipité primitif se déshydrate lentement dans le vide sec et à l'obscurité. Les analyses successives ne vont pas sans altération à la lumière. La limite vers laquelle on tend est voisine de $6 \text{ H}^2\text{O}$, et la poudre vert clair obtenue est très peu soluble dans l'eau.

Dans ce cas, nous n'avons pu doser directement l'oxygène, car le résidu de la calcination de l'aurate de baryum dans le vide contient un peu de bioxyde de baryum et, dans un tube de verre, il se

produit une attaque du récipient à la température de décomposition.

L'ensemble des analyses est représenté par la formule :



Les propriétés chimiques de l'aurate de baryum sont identiques à celles des aurates alcalins ; cet aurate est lentement décomposé par le gaz carbonique. Les actions de la lumière, des acides, des réducteurs sont les mêmes. Il résiste très bien à la chaleur.

2. — *Aurates de calcium et de strontium.* — Les aurates de calcium et de strontium sont préparés par action d'un aurate alcalin sur l'eau de chaux ou de strontiane, à l'abri de l'air.

Ces aurates, le premier surtout, sont plus solubles dans l'eau que l'aurate de baryum ; la précipitation n'est pas complète et les précipités très volumineux diminuent beaucoup de volume par déshydratation.

Leur analyse est faite comme la précédente.

Dans un échantillon de 0,452 g. d'aurate de strontium, on trouve 0,114 g. de strontium au lieu de 0,116 g. calculé pour $(\text{Au O}^2)^2 \text{Sr}$.

De même, l'aurate de calcium est $(\text{Au O}^2)^2 \text{Ca}$ et ces deux corps retiennent près de six molécules d'eau.

Les propriétés de ces aurates sont identiques à celles des précédents.

CONCLUSIONS

Ce travail a apporté quelques faits nouveaux dans l'histoire chimique de l'or et a précisé un certain nombre de points douteux.

1° J'ai préparé le chlorure aurique pur Au Cl^3 par action du chlore liquide sur l'or en opérant dans le vide avec les précautions de la technique moderne et grâce à la solubilité du chlorure dans le chlore liquide.

2° J'ai étudié la dissociation du chlorure aurique en chlore et chlorure aureux puis celle de ce dernier en chlore et or, et précisé les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir Au Cl^3 ou Au Cl .

3° Les résultats obtenus et la discussion des travaux antérieurs ne me permettent pas de maintenir Au^2Cl^4 au nombre des composés définis.

4° L'examen des courbes de dissociation permet de calculer la chaleur de formation des chlorures.

5° Le terme final de l'action du brome sur l'or est AuBr^3 pur et cristallisé, soluble dans le brome et volatil dans une atmosphère de brome vers 300°. J'ai établi qu'on n'obtient pas, dans ces conditions, le composé Au^2Br^4 .

6° La dissociation des bromures a été étudiée en équilibrant la pression de dissociation à température T par la pression de vapeur de brome maintenu à une température plus faible t .

7° Il résulte de mes recherches que le corps Au^2Br^4 ne peut être compté parmi les composés de l'or.

8° L'étude des courbes de dissociation donne une valeur approchée des chaleurs de formation des deux bromures.

9° J'ai préparé l'iodure d'or cristallisé pur AuI par action directe des éléments, étudié les circonstances de cette réaction, et publié quelques propriétés nouvelles de ce corps.

10° Rien n'est venu confirmer l'existence de l'iodure aurique AuI^3 à l'état libre.

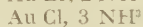
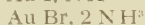
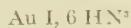
11° J'ai trouvé expérimentalement la température (175°) à laquelle la pression de dissociation de l'iodure d'or égale la pression maxima de l'iode.

12° L'équilibre $\text{Au} + \text{I} \rightleftharpoons \text{AuI}$ a été étudié à plusieurs températures en présence de divers solvants. Cette étude et la précédente ont permis de montrer que l'iodure d'or est légèrement exothermique.

Incidentement, mes expériences m'ont donné, en mesurant les solubilités et la chaleur de dissolution, la masse moléculaire de l'iode dissous. Le résultat est voisin de celui que donne la cryoscopie.

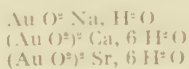
13° La chaleur spécifique de l'iodure d'or a été mesurée dans d'assez grandes limites de température en portant le corps, soit dans la vapeur d'eau bouillante, soit dans la neige carbonique, soit dans l'air liquide. L'application du théorème thermodynamique de Nernst aux résultats trouvés montre aussi que l'iodure est un corps légèrement exothermique à partir des éléments.

14° L'action de l'ammoniac gazeux ou liquide m'a permis de préparer et d'étudier les composés nouveaux :



très analogues aux composés des chlorure, bromure et iodure d'argent. Le caractère de composé défini des corps halo-aureux a été ainsi établi.

15° J'ai montré que le bioxyde de sodium et le bioxyde de baryum attaquent l'or en donnant des aurates. En dehors des aurates connus, j'ai préparé et analysé ceux de sodium, de calcium et de strontium :



dont j'ai précisé les propriétés.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages		Pages
INTRODUCTION	1	4. Volatilité du bromure d'or	28
CH. I. — CHLORURES D'OR		5. Préparation de Au^2S^3 ..	28
I. <i>Historique.</i>		III. <i>Discussion des résultats.</i>	
1. Chlorure aurique	3	1. Nombre des bromures d'or	28
2. Chlorure aureux	3	2. Examen des courbes de dissociation	29
3. Sur l'existence d'un chlorure auroso-aurique.....	4		
4. Dissociation du chlorure aurique	7	CH. III. — IODURE D'OR	
II. <i>Préparation et dissociation des chlorures d'or.</i>		I. <i>Historique.</i>	
1. Préparation du chlorure aurique.....	8	Iodure aurique, iodure aureux	32
2. Analyse du chlorure d'or	9	II. <i>Préparations et propriétés de l'iodure aureux.</i>	
3. Appareil pour la dissociation des chlorures ...	10	1. Action de l'iode sur l'or	35
4. Dissociation des chlorures d'or	11	2. Séparation et analyse de l'iodure d'or	36
III. <i>Discussion des résultats.</i>		3. Action de l'iode sur l'or en présence d'eau	37
1. Nombre des chlorures d'or	14	4. Propriétés de l'iodure aureux.....	38
2. Examen des courbes de dissociation	16	5. Essai de préparation de l'iodure aurique.....	40
CH. II. — BROMURES D'OR		6. Discussion. Nombre des iodures d'or	40
I. <i>Historique.</i>		CH. IV. — ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE $\text{Au} + \text{I} = \text{AuI}$	
1. Bromure aurique, bromure aureux	20	I. <i>Historique et généralités ...</i>	42
2. Sur le composé Au^2Br^4 .	21	II. <i>Recherche directe de la température d'inversion.</i>	
II. <i>Préparation et dissociation des bromures d'or.</i>		1. Premier dispositif.....	43
1. Préparation du bromure aurique	23	2. Marche d'une expérience.	44
2. Essai de préparation de Au^2Br^4	24	3. Second dispositif.....	44
3. Dissociation des bromures d'or	26	4. Troisième dispositif ...	45

	Pages		Pages
III. <i>Equilibre</i> $Au + I = AuI$ <i>en présence de divers solvants.</i>		II. <i>Ammoniac et iodure d'or.</i>	
1. Méthode et mode opératoire	46	1. AuI , $6NIP$	69
2. Expériences sur l'eau	48	2. AuI , NIP	70
3. Expériences sur CCl^4	49	III. <i>Ammoniac et bromure d'or</i>	
4. Expériences sur CS^2	50	1. Action de l'ammoniac liquéfié	71
5. Expériences sur C^6H^6	50	2. Action du gaz ammoniac	71
6. Dispositif électrique	50	IV. <i>Ammoniac et chlorure d'or</i>	
7. Discussion des résultats	52	1. Ammoniac liquéfié	72
8. Chaleur de formation de AuI	52	2. Gaz ammoniac	73
9. Masse moléculaire de I dissous dans C^6H^6	54	V. <i>Actions de l'eau ammo- niacale</i>	74
IV. <i>Chaleur spécifique de l'iodure d'or.</i>		CH. VI. — ACTIONS DES BIO- XYDES DE SODIUM ET DE BARYUM SUR L'OR. — AURATES	
1. Description de l'appareil	55	I. <i>Historique.</i>	76
2. Expériences entre 20 et 100	57	II. <i>Action des bioxydes sur l'or</i>	
3. Expériences entre — 77 et + 21	58	1. Bioxyde de sodium	77
4. Expériences entre — 183 et + 23	60	2. Bioxyde de baryum	77
V. <i>Utilisation thermodyna- mique des résultats.</i>		3. Acide aurique	77
1. Chaleurs spécifiques de l'iode et de l'or	60	III. <i>Aurates alcalins.</i>	
2. Théorème de Nernst	61	1. Préparations de l'aurate de sodium	78
3. Application à l'iodure d'or	63	2. Analyse de l'aurate de sodium	79
CH. V. — COMPOSÉS AMMONIA- CAUX DES CORPS HALO-AUREUX		3. Aurates de K et Li	80
I. <i>Historique et généralités.</i>		4. Propriétés des aurates alcalins. Préparation de Au^2O	80
1. Historique	67	IV. <i>Aurates alcalino-terreux.</i>	
2. Méthode de préparation	67	1. Aurate de baryum	81
3. Analyses	68	2. Aurates de Ca et Sr	82
		CONCLUSIONS	82
		Table des matières	85

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Mesure des chaleurs spécifiques aux basses températures

Vu et approuvé :

Paris, le 28 mai 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

Pour le Vice-Recteur :

L'INSPECTEUR DE L'ACADÉMIE,

ISTEHA.

